



Synthèse, caractérisation, étude des performances de polymères à blocs utilisés comme liants de peintures anti-salissures marines

The-Hy Duong

► To cite this version:

The-Hy Duong. Synthèse, caractérisation, étude des performances de polymères à blocs utilisés comme liants de peintures anti-salissures marines. Autre. Université de Toulon, 2014. Français. NNT : 2014TOUL0004 . tel-01191470

HAL Id: tel-01191470

<https://theses.hal.science/tel-01191470>

Submitted on 2 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE (E.D. 548)
LABORATOIRE MAPIEM (E.A.4323)

THÈSE

présentée par :

The Hy DUONG

Soutenance prévue le : **27 Mai 2014**

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

**Synthèse, caractérisation, étude des performances
de polymères à blocs utilisés comme liants de peintures
anti-salissures marines**

JURY :

M. Bruno AMEDURI, *Directeur de recherche, Université Montpellier 2* Examineur
Mme. Isabelle LINOSSIER, *Professeur, Université Bretagne-Sud* Rapporteur
Mme Maud SAVE, *Chargée de Recherche HDR, Université de Pau* Rapporteur
M. André MARGAILLAN, *Professeur, Université de Toulon* Directeur de thèse
Mme Christine BRESSY, *MCF/HDR, Université de Toulon* Co-directeur de thèse

Remerciements

L'ensemble de ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), à l'Université de Toulon.

Je tiens dans un premier temps à exprimer ma profonde gratitude à monsieur André MARGAILLAN, directeur du laboratoire MAPIEM et directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli au laboratoire et confié ce travail et pour tout ce qu'il a fait pour moi depuis mes premiers jours en France. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je voudrais remercier plus particulièrement madame Christine BRESSY pour le dévouement et la disponibilité avec lesquels elle m'a suivi tout au long de cette thèse en tant qu'encadrant. Cette disponibilité, en particulier pour ces derniers temps, m'a permis de bénéficier pleinement de ses connaissances, de sa rigueur et de sa gentillesse. Qu'elle soit assurée de toute ma reconnaissance.

Je remercie vivement les membres du Jury de thèse, en premier lieu son président, monsieur Bruno AMEDURI, ainsi que mesdames Maud SAVE, Isabelle LINOSSIER, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de critiquer et de bonifier ce travail.

Je souhaite également remercier Dr. Nadia CANILHO, une ancienne du MAPIEM et maintenant maître de conférences à Nancy et Mélanie EMO, pour leurs conseils ainsi que pour les analyses SAXS, Dr. Lénéik BELEC pour la réalisation des analyses en AFM et son aide dans la correction du chapitre 3, madame Brigitte TANGUY pour la réalisation des tests biologiques, monsieur Jean-François BRIAND pour son aide dans l'interprétation des tests biologiques et dans la construction des analyses en composantes principales et monsieur Jean-Michel ROBERT pour ses conseils sur les analyses thermiques et RMN.

Je souhaite adresser un grand merci à tous les membres du laboratoire MAPIEM et en particulier à Marlène, Charlène, Lydia, Sandra M, Sandra L. qui m'ont aidé et encouragé dès mon arrivée au laboratoire.

Je n'oublie pas de remercier mes amis vietnamiens, en particulier Dieu Hang, The Anh, Hong Son, Thanh Son, Mai Hong, Thu Huong, Minh Phuong, Hoang My, Viet Binh, Thao pour leur amitié, leur encouragement et les bons moments passés ensemble. Je remercie particulièrement Hoa

REMERCIEMENTS

Mac, « grand-mère de tortue géniale », qui a été ma « surveillant » pendant son stage au laboratoire MAPIEM.

Je tiens à remercier infiniment mes parents, ma femme, mes petits frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.

Je remercie finalement le Gouvernement vietnamien pour m'avoir permis de poursuivre mes études à l'étranger par le financement ma thèse de doctorat.

LISTE DES COMMUNICATIONS

➤ Publication

Duong T. H., Bressy C., et Margaillan A., « Well-defined diblock copolymers of poly(*tert*-butyldimethylsilyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization », *Polymer*, vol. 55, n° 1, p. 39-47, janv. 2014.

➤ Communications orales

Duong T. H., Bressy C., Margaillan A., « Elaboration de copolymères à blocs à base de poly(diméthylsiloxane) et de poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) par procédé RAFT ». 40^{èmes} édition des journées d'études des polymères (JEPO40), Anduze (Gard), du 30 septembre au 5 octobre 2012.

Duong T. H., Bressy C., Margaillan A., « Synthèse de copolymères hybrides à base de poly(diméthylsiloxane) et de poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) pour revêtement antifouling », Workshop Biofouling & Antifouling II, Toulon, 10 avril 2013.

➤ Communications par affiche

Duong T. H., Bressy C., Margaillan A., « Elaboration des copolymères à blocs à base de poly(diméthylsiloxane) par procédé RAFT », 6^{èmes} journées Franco-Italiennes de Chimie, Marseille – Campus St Charles, 16 – 17 Avril 2012.

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

➤ Composés chimiques

AIBN	azobisisobutyronitrile
BESN	le <i>N-tert</i> -butyl-(1- <i>tert</i> -butyl-2-éthylsulfinyl)propyl nitroxyde
BFA	acrylate de 2-(<i>N</i> -butylperfluorooctane fluorosulfonamido)éthyle
BMA	méthacrylate de <i>n</i> -butyle
BPO	peroxyde de benzoyle
bpy	2,2'-bipyridyl
CDMP	acide [4-cyano-4-(dodécylsulfanylthiocarbonyl) sulfanyl] pentanoïque
DCC	dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DMA	<i>N,N</i> -diméthyl acrylamide
DMAEMA	méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle
DMAP	4-diméthylamino-pyridine
dMbp	4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine
DMS	diméthylsiloxane
DMSA	3-(diméthoxyméthylsilyl)propylacrylate
dNbpy	(4,4'-di(5-nonyl-2,2'-bipyridine)
dnNbpy	4,4'-di- <i>n</i> -nonyl-2,2'-bipyridine
EMA	méthacrylate d'éthyle
HFBMA	méthacrylate de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyle
LMA	méthacrylate de lauryle
MASi	méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
MATM2	bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle
MDPhSiMA	Méthyldiphénysilylméthacrylate
Me ₆ TREN	tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine
nBA	acrylate de <i>n</i> -butyle
nNppym	<i>N</i> -(<i>n</i> -propyl)-2-pyridylméthanimine
OEGMA	oligo[éthylène glycol] methyl éther
PBMA	polybutylméthacrylate
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PDMS-2OH	poly(diméthylsiloxane) dihydroxylé
PDMS-OH	poly(diméthylsiloxane) monohydroxylé
PEG	poly(éthylène glycol)
PMDETA	1,1,4,7,7-Pentaméthyl-diéthylène-triamine
PVC	poly(chlorure de vinyle)
QAS	sel d'ammonium quaternaire
SG-1	<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde
TBDPhSiMA	méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiphénysilyle
TBDPhSiMA	<i>Tert</i> -butyldiphénysilylméthacrylate
TBSiMA	méthacrylate de tri- <i>n</i> -butylsilyle
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

THF	tétrahydrofurane
TIPNO	le 2,2,5-tri-méthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde
TIPSiMA	méthacrylate de tri-isopropylsilyle

➤ Polymérisation

CTA	agent de transfert de chaîne
GTP	polymérisation par transfert de groupe
macro-CTA	macro-agents de transfert de chaîne
MADIX	Macromolecular Design by Interchange of Xanthate
NMP	polymérisation par les nitroxydes
RAFT	polymérisation par addition-fragmentation réversible
SET-LRP	Single Electron-Transfer-Living Radical Polymerization

➤ Autres abréviations

AFM	microscopie à force atomique
ATG	analyse thermogravimétrique
CPV	concentration pigmentaire volumique
CPVC	concentration pigmentaire volumique critique
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
FRC	fouling release coating
SAXS	diffusion des rayons X aux petits angles
SPC	self-polishing coating
TD-SEC	chromatographie d'exclusion stérique

➤ Symboles

C_{tr}	constante de transfert
dn/dc	incrément d'indice de réfraction
f	est la constante d'efficacité de l'amorceur
f_i	fraction molaire en monomères
F_i	fraction molaire de chaque unité monomère dans le copolymère final
k_a	la constante de vitesse d'addition
k_d	la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur
k_t	la constante de vitesse de terminaison
k_{tc}	constante de vitesse de terminaison croisée
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_n^{th}	masse molaire moyenne en nombre théorique
$[M]$	concentration molaire en monomère
Pn^\bullet	radical propageant
R^\bullet	radical
T_{crist}	température de cristallisation
$T_{crist\ froide}$	température de cristallisation froide

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

T_f	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
V_a	vitesse d'amorçage
V_p	vitesse de propagation
θ	angle de contact statique
σ	écart-type
θ_{adv}	angle de contact à l'avancée
θ_{rec}	angle de contact au retrait
$\Delta\theta$	hystérèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1. INTRODUCTION	5
2. REVÊTEMENTS ANTI-SALISSURES MARINES.....	5
2.1. Salissures marines.....	5
2.2. Technologies anti-salissures marines.....	11
3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS.....	30
3.1. Propriétés spécifiques des polysiloxanes ou silicones.....	30
3.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS.....	31
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POLY((MÉTH)ACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE) ...	56
4.1. Propriétés spécifiques des poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s.....	56
4.2. Synthèse de copolymères à base de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s.....	59
5. CARACTÉRISTIQUES DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS.....	64
5.1. Morphologies de copolymères à blocs.....	64
5.2. Propriétés de surface de films polymères à base de PDMS.....	69
5.3. Dégradation thermique de polymères à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s	74
6. CONCLUSIONS	84
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85
CHAPITRE II. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS	99
1. INTRODUCTION	101
2. CHOIX DE L'AGENT DE TRANSFERT DE CHAÎNE (CTA)	102

SOMMAIRE

3. SYNTHÈSE DE MACRO-AGENTS DE CHAÎNE (MACRO-CTAS)	106
3.1. Choix de la méthode de synthèse du macro-CTA	107
3.2. Optimisation des conditions réactionnelles.....	108
3.3. Purification	112
3.4. Détermination structurale des macro-CTAs	114
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS.....	118
4.1. Synthèse de copolymères à blocs PDMS- <i>bloc</i> -PMASi	118
4.2. Synthèse de copolymères à bloc PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	125
5. CONCLUSIONS	136
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138
7. ANNEXES.....	140
CHAPITRE III. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COPOLYMÈRES.....	143
1. INTRODUCTION	145
2. DÉGRADATION THERMIQUE.....	146
2.1. Dégradation thermique des macro-CTAs.....	146
2.2. Dégradation thermique des homopolymères PMASi et PBMA	149
2.3. Dégradation thermique des copolymères P(MASi- <i>stat</i> -PBMA).....	153
2.4. Dégradation thermique des copolymères à blocs à base de PDMS	154
2.5. Composition chimique des copolymères à base de PDMS	156
3. TEMPÉRATURE DE TRANSITION THERMIQUE	157
3.1. Température de transition thermique des PDMS de départ.....	158
3.2. Température de transition thermique de copolymères à blocs à base de PDMS	160
4. APTITUDE DES COPOLYMÈRES À FORMER UN FILM	166
4.1. Copolymères PDMS- <i>bloc</i> -PMASi (MC1Mx)	166
4.2. Copolymères PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	167

SOMMAIRE

5. ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS	168
5.1. Étude de la morphologie des films par SAXS	169
5.2. Étude de la morphologie des films par AFM.....	175
6. MOUILLABILITÉ DES SURFACE	178
7. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE PAR AFM	185
8. CONCLUSIONS	188
9. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190
10. ANNEXES.....	192

CHAPITRE IV. PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DE VERNIS ET REVÊTEMENTS FORMULÉS À BASE DE COPOLYMÈRES À BLOCS

201

1. INTRODUCTION	203
2. FORMULATION DE PEINTURES ANTI-SALISSURES MARINES.....	203
2.1. Composition de la peinture.....	203
2.1. Application des peintures	204
2.2. Apparence des revêtements.....	205
3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES VERNIS ET DES REVÊTEMENTS FORMULÉS AU COURS D'UNE IMMERSION EN EAU DE MER ARTIFICIELLE	205
3.1. Hydrophobie et énergie de surface avant immersion	206
3.2. Variation de l'hydrophobie de surface au cours de l'immersion	210
3.3. Variation de l'énergie libre de surface au cours de l'immersion	223
3.4. Mesure de prise en eau des vernis et revêtements.....	225
3.5. Évolution des propriétés d'érosion en immersion statique en eau de mer artificielle	233
4. PROPRIÉTÉ ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE <i>IN VITRO</i>	238
4.1. Test d'anti-adhésion bactérienne	238
4.2. Activité anti-adhésion bactérienne des vernis et revêtements formulés.....	240

5. ÉVOLUTION DES ACTIVITÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS EN IMMERSION	
STATIQUE <i>IN SITU</i>	244
5.1. Propriétés d'érosion des revêtements au cours de l'immersion <i>in situ</i>	244
5.2. Propriété « fouling release » des revêtements au cours de l'immersion <i>in situ</i>	245
5.3. Efficacité anti-salissure marine	248
6. CONCLUSIONS	258
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	260
8. ANNEXES.....	262

CHAPITRE V. PARTIE EXPÉRIMENTALE 277

1. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE.....	279
1.1. Purification des réactifs.....	279
1.2. Synthèse des macro-agents de transfert de chaîne.....	279
1.3. Synthèse d'homopolymère PMASi ($M_n = 12000 \text{ g.mol}^{-1}$).....	280
1.4. Synthèse de copolymères PDMS- <i>bloc</i> -PMASi (série MC1Mx)	281
1.5. Synthèse de copolymères diblocs PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA) et triblocs P(MASi- <i>stat</i> -BMA)- <i>bloc</i> -PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA) (série MC1ABx et MCyMBz)	281
1.6. Détermination des rapports de réactivité du MASi et du BMA	284
2. FORMULATION DE PEINTURES ET PROPRIÉTÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS..	285
2.1. Formulation.....	285
2.2. Immersion des revêtements <i>in situ</i>	286
3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	288
3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.....	288
3.2. Chromatographie d'exclusion stérique.....	288
3.3. Calorimétrie différentielle à balayage.....	289

SOMMAIRE

3.4. Analyse thermogravimétrique	289
3.5. Mesure de rugosité	290
3.6. Immersion statique en eau de mer artificielle	290
3.7. Mesures d'angle de contact et détermination des énergies libres de surface.....	290
3.8. Mesure de perte de masse	291
3.9. Microscopie à Force Atomique	291
3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	293
3.11. Mesure de la prise en eau à saturation et du coefficient de diffusion	294
4. TEST ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE <i>IN VITRO</i>	294
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	297
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	299

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La colonisation des surfaces immergées dans l'eau de mer par des organismes marins (bactéries, algues, mollusques...), connus sous le nom de salissures marines ou « fouling » en anglais, est toujours un problème d'actualité. Pour l'industrie navale, les salissures marines conduisent à plusieurs effets négatifs, telles qu'une détérioration accélérée des matériaux (corrosion), une augmentation de rugosité et de poids entraînant une surconsommation en carburant et une perte de manœuvrabilité. D'un point de vue écologique, les salissures marines bouleversent l'écosystème marin par l'introduction d'espèces exotiques.¹ Il a été estimé par l'armée américaine que le coût associé aux salissures marines pour un navire de guerre (Arleigh Burke-class destroyer DDG-51) représente cinquante-six millions de dollars par an, soit un milliard de dollars sur quinze ans.²

Plusieurs solutions existent pour lutter contre le dépôt des salissures marines. Depuis l'Antiquité, les revêtements composés de métaux lourds comme le plomb et le cuivre, et les revêtements composés de goudron et d'asphalte ont été utilisés pour protéger les coques des bateaux immergées dans l'eau de mer. Au milieu du dix-neuvième siècle, les revêtements polymères (huile de lin, gomme, colophane) dans lesquels un composé toxique (oxyde de cuivre, arsenic, ou mercure) étaient dispersés ont été appliqués.³ L'introduction des peintures dites auto-polissantes (SPC) à base de tri-butylétain (TBT) dans les années 60 a connu un fort succès grâce à son efficacité anti-salissures marines durable (5 ans) et à son moindre coût. La matrice de ces peintures était constituée de chaînes polymères hydrolysables, permettant une érosion contrôlée du revêtement et la libération constante de TBT sous forme d'oxydes. Cependant, ce type de peinture a été interdit d'utilisation à partir des années 80 à cause d'effets néfastes sur des organismes non visés.^{4,5} La France fut le premier pays à interdire l'application de peintures à base de TBT sur les bateaux de moins de vingt-cinq mètres de long en 1982. La présence de ces peintures sur les coques de bateaux a été interdite à partir de 2008 dans le monde entier.⁶

Face à ces interdictions, de nouvelles alternatives de protection par les peintures ont été développées afin de mettre au point des revêtements anti-salissures efficaces et moins toxiques. La première alternative a été le développement de revêtements auto-polissants à base de biocides moins toxiques et non interdits comme l'oxyde de cuivre. Ces peintures fonctionnent pendant les périodes stationnaires, mais des composés toxiques sont relargués dans le milieu marin. La deuxième alternative a consisté à élaborer des revêtements de faible énergie de surface (élastomères de silicone). L'avantage principal de ce type de peinture est de minimiser le bouleversement de l'écosystème marin et la surconsommation en carburant. Ces peintures fonctionnent sur un principe de surfaces hydrophobes et de faibles modules d'élasticité, capables d'éliminer tout organisme colonisateur par une simple mise en mouvement du bateau ou par l'application d'une contrainte. Ces

peintures dénommées « Fouling Release Coatings » (FRC) présentent une faible activité anti-salissure marine pendant les périodes stationnaires et un coût élevé.

Dans cette étude, nous envisageons de combiner les avantages de ces deux types de peintures en élaborant des copolymères à blocs dont un bloc est hydrophobe (le poly(diméthylsiloxane) (PDMS)) et l'autre bloc est hydrolysable (le poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle)). Le revêtement ainsi obtenu doit allier les propriétés d'érosion des revêtements de type SPC et les propriétés d'hydrophobie des revêtements de type FRC. De plus, cette combinaison pourrait créer un nouvel effet antisalissure grâce à une hétérogénéité chimique à la surface du revêtement par auto-assemblage de copolymères à blocs.⁷

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des revêtements anti-salissures marines, des différentes méthodes de polymérisation radicalaire par désactivation réversible, en particulier, la polymérisation radicalaire par addition fragmentation réversible (procédé RAFT) et des propriétés de polymères, y compris la stabilité thermique, l'hydrophobie, la ségrégation de phases.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse des copolymères à blocs par le procédé RAFT. Le caractère contrôlé de la polymérisation est mis en évidence par le suivi cinétique de la polymérisation. Différents copolymères diblocs et triblocs sont synthétisés avec des longueurs de blocs PDMS et poly(méthacrylate) différentes et donc un pourcentage massique en PDMS différent.

Le troisième chapitre concerne les caractérisations des copolymères synthétisés en termes de propriétés thermiques, de propriétés de formation de film, d'hydrophobie, d'énergie libre de surface et de morphologie.

Le quatrième chapitre porte sur l'application de ces polymères en tant que liants pour peintures anti-salissures marines. Les propriétés d'érosion et d'hydrophobie des vernis et des peintures formulées ont été évaluées lors de leur immersion en eau de mer artificielle. Enfin, l'efficacité anti-salissures marines des vernis et des peintures formulées a été examinée au cours de leur immersion *in situ* en Mer Méditerranée.

- (1) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *50*, 75–104.
- (2) Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. M. *Biofouling* **2011**, *27*, 87–98.
- (3) Almeida, E.; Diamantino, T. C.; de Sousa, O. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59*, 2–20.
- (4) Alzieu, C. L.; Sanjuan, J.; Deltreil, J. P.; Borel, M. *Mar. Pollut. Bull.* **1986**, *17*, 494–498.
- (5) Alzieu, C. *Sci. Total Environ.* **2000**, *258*, 99–102.
- (6) Hellio, C.; Yebra, D. *Advances in marine antifouling coatings and technologies*; Woodhead ; CRC: Oxford; Boca Raton, 2009.
- (7) Gudipati, C. S.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 3044–3053.

Chapitre I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1. INTRODUCTION	5
2. REVÊTEMENTS ANTI-SALISSURES MARINES	5
2.1. Salissures marines	5
2.2. Technologies anti-salissures marines.....	11
3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS	30
3.1. Propriétés spécifiques des polysiloxanes ou silicones	30
3.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS	31
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POLY((MÉTH)ACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE) ...	56
4.1. Propriétés spécifiques des poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s	56
4.2. Synthèse de copolymères à base de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s	59
5. CARACTÉRISTIQUES DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS.....	64
5.1. Morphologies de copolymères à blocs	64
5.2. Propriétés de surface de films polymères à base de PDMS.....	69
5.3. Dégradation thermique de polymères à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s	74
6. CONCLUSIONS	84
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre bibliographique, les différentes parties de ce manuscrit sont présentées.

Avant d'introduire la synthèse de nouveaux copolymères, il est nécessaire de faire un point bibliographique sur l'application visée que sont les revêtements anti-salissures marines ou antifouling (AF). Dans cette première partie, nous allons présenter les différents modes de lutte contre l'adhésion d'organismes marins sur des surfaces immergées, en détaillant principalement le mécanisme d'action et l'évolution des technologies les plus utilisées à ce jour, à savoir les revêtements « self-polishing » (SPCs) et « fouling release coatings » (FRCs). Les propriétés de surface et d'érodabilité nécessaires pour obtenir une efficacité anti-salissure marine ou anti-biofilm marin seront présentées.

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux différentes méthodes de synthèse de copolymères à blocs dont un des blocs est soit de type PDMS, soit de type poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle). Nous développerons plus spécifiquement la méthode de polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT) ainsi que l'intérêt de son émergence parmi les polymérisations radicalaires par désactivation réversible.

Nous terminerons ce chapitre par une présentation des techniques de caractérisation associées aux copolymères à blocs et aux polymères utilisés en tant que liants candidats pour des revêtements anti-salissures marines. Notamment, la capacité des copolymères à blocs à s'auto-assembler sera présentée. Les variations des propriétés de mouillabilité d'un film polymère seront traitées en fonction de sa composition chimique et sa rugosité de surface. Enfin, une description des mécanismes de dégradation thermique de polymères à base de PDMS et/ou de poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) sera détaillée.

2. REVÊTEMENTS ANTI-SALISSURES MARINES

2.1. Salissures marines

2.1.1. Formation et développement de la salissure marine

Les salissures marines sont des organismes vivants qui colonisent les surfaces immergées dans le milieu marin. La Figure I-1 présente les différentes étapes de colonisation d'une surface par les salissures marines. Ce processus se divise généralement en quatre étapes¹ :

i) la formation d'un film conditionnant par adsorption de lipides, peptides, polysaccharides, protéines et ions à la surface du substrat immergé. Cette étape a lieu quelques secondes après immersion dans le milieu marin.

ii) la colonisation primaire : tout d'abord, les bactéries planctoniques isolées viennent se fixer en colonies sur la surface. Cette adhésion est réversible, car seules des liaisons faibles et non covalentes comme les forces de Van der Waals, des interactions électrostatiques ou acide-base, s'établissent. Puis, les bactéries s'ancrent de manière irréversible sur la surface via des appendices (pili) et la sécrétion d'exopolymères. Par conséquent, un biofilm se forme. Lorsque le biofilm est mature, il est traversé par des liquides transportant des nutriments et peut se développer à l'échelle macroscopique dans des conditions optimales.

iii) la colonisation secondaire : l'existence de ce film microbien fournit suffisamment de nutriments pour permettre la fixation d'espèces multicellulaires (par exemple, les spores de macro-algues), généralement appelé microsaliures.

iiii) la colonisation tertiaire : des macro-organismes marins ou macrosaliures comprenant des macroalgues, des éponges, des cnidaires, des mollusques, des balanes, des bryozoaires, et des tuniciers peuvent aussi coloniser ces surfaces conditionnées.

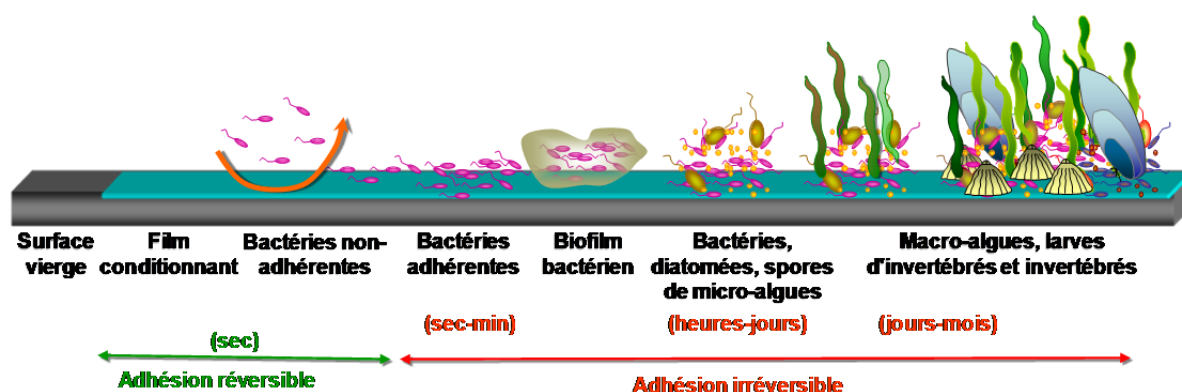


Figure I-1. Les processus de colonisation et de développement de salissures marines sur un substrat immergé en milieu marin.¹

Parmi plus de 4000 salissures marines sont identifiées dans le monde.² Les bactéries, les diatomées et les spores d'algues représentent les principaux micro-organismes colonisateurs des coques de navire^{3,4} tandis que les balanes, les tubes de vers, les bryozoaires, les moules et les algues sont les macro-organismes les plus communs (Figure I-2).

Selon Terlizzi et Faimali⁵, la séquence de la salissure biologique ne suit pas dans tous les cas les différentes étapes. La présence d'un biofilm n'est pas toujours nécessaire, et des espèces marines peuvent se déposer en même temps. Des espèces telles que des zoospores d'algue *Ulva linza* et des larves de balane *Amphibalanus Amphitrite* (*A. Amphitrite*), précédemment nommé *Balanus amphitrite*⁶, ayant atteint le stade cypride, peuvent s'installer sur des surfaces vierges

MICRO-ORGANISMES	MACRO-ORGANISMES			
	Végétaux	Animaux		
 Bactérie <i>Pseudoalteromonas</i> sp.	 Algue verte	 Balane	 Tube de vers	 Spirorbe
 Diatomée <i>Amphora</i>	 Algue brune	 Bryzoaire encroûtant	 Bryzoaire chevelu	 Hydraire
 Larve de balane cypride	 Algue rouge	 Éponge	 Ascidie	 Tunicier

Figure I-2. Images de micro- et macro-organismes marins couramment rencontrés sur des substrats immergés dans l'eau de mer.

2.1.2. Facteurs influençant la salissure marine

2.1.2.1. Influence de l'environnement

Plusieurs facteurs environnementaux influencent l'installation des salissures marines sur les surfaces, tels que la salinité, le pH, la température, les niveaux de nutriments, les courants, et l'intensité de la radiation solaire. Ces facteurs varient selon la saison, l'espace (ou la zone géographique), et la profondeur.^{2,7,8} L'eau de mer est normalement alcaline, et le pH des couches de surface de la mer, où l'eau est en équilibre avec le dioxyde de carbone dans l'atmosphère, se situe entre 8,0 et 8,3 dans un océan ouvert.

Il est bien connu que la salissure est généralement plus intense dans les régions où la température de l'eau est élevée. Par exemple, dans les zones polaires où la température est inférieure à 5°C, la salissure se développe faiblement et seulement pendant une courte période, au cours de l'été. La colonisation et la succession des communautés de salissures biologiques sont fortement affectées par la saisonnalité dans les régions tempérées, avec moins de développement de

la salissure en hiver en raison de la réduction de la température de l'eau de mer, de l'intensité des radiations solaires, et du nombre de spores et de larves. Les régions tropicales et sub-tropicales montrent moins de variations dans les communautés de salissures, en raison de la constance de la température de l'eau et des niveaux de lumière à ces latitudes qui contribuent à une reproduction continue.⁷

La plupart des formes communes de salissures sont incapables de résister à une faible salinité, ce qui affecte la vitesse de croissance et leur taille maximale, et provoque plusieurs malformations. Cependant, le biofilm, les algues et les bryozoaires sont également rencontrés dans les eaux de faible salinité.²

Généralement, ce sont les mêmes groupes d'organismes qui sont responsables de la salissure dans le monde, mais la contribution relative des espèces varie.⁷

2.1.2.2. Influence du substrat

Il est largement accepté que l'installation des organismes vivants est influencée par la nature du substrat. Les principaux paramètres déterminant le type et le niveau de la salissure sont l'énergie libre de surface γ_s , le module d'élasticité E , la rugosité de la surface R , et la texturation de la surface.

Plusieurs études ont montré une relation entre l'énergie libre de surface du substrat et l'adhésion des organismes vivants sur ce dernier. Cependant, il est difficile d'établir des généralités car différents organismes, dans des états physiologiques différents, ont été étudiés dans des conditions elles aussi différentes. De plus, la surface du substrat, et donc son énergie libre, est modifiée dès lors qu'un film conditionnant se dépose.⁹ Une première courbe établie par Baier¹⁰ a permis de mettre en évidence qu'une adhésion minimale est atteinte pour des valeurs d'énergie libre de surface critique γ_c comprises entre 22 mN/m et 24 mN/m (Figure I-3a). Plus récemment, Zhao et al.¹¹ ont mentionné qu'une gamme d'énergie libre de surface γ_s allant de 30 mJ.m⁻² à 35 mJ.m⁻² est nécessaire pour obtenir une adhésion minimale (Figure I-3b). Au niveau de l'adhésion de bactéries, leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi celles des substrats et de l'eau, influencent les résultats. L'adhésion bactérienne peut diminuer ou augmenter avec l'augmentation de l'énergie libre de surface des substrats.¹²⁻¹⁵ Au niveau des macro-organismes marins, les bryozoaires s'installent préférentiellement sur des surfaces de faible énergie (10 – 30 mJ.m⁻²),¹⁶ les balanes sur des surfaces de haute énergie (30 – 35 mJ.m⁻²),¹⁶ et les hydres à taux égal sur des surfaces de faible et haute énergies.¹⁷ Néanmoins, cette généralité peut varier selon les espèces. Par exemple, pour les larves de balanes, plusieurs auteurs ont constaté que la larve cypris de *A. Amphitrite* préfère s'installer sur des surfaces d'énergie élevée.^{16,18,19} En revanche, la larve cypris de la balane *B. improvisus* préfère s'installer sur des surfaces de faible énergie.²⁰ Dans le cas de l'algue verte *Ulva*, les spores s'attachent

préférentiellement, mais faiblement, sur des surfaces hydrophobes²¹ et fortement sur des surfaces hydrophiles.²² Pour la diatomée *Amphora*, les cellules s'accumulent et s'attachent plus fortement aux surfaces hydrophobes.²²⁻²⁴

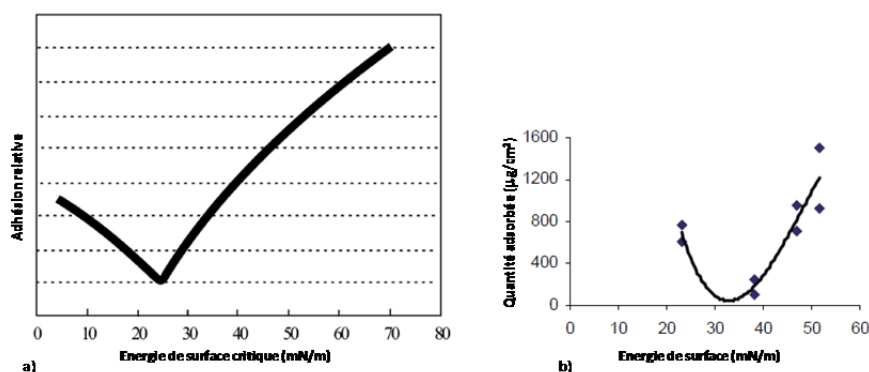


Figure I-3. Relation entre l'adhésion des organismes et l'énergie de surface du substrat a) Courbe de Baier ;¹⁰ et b) de Zhao.¹¹

Brady et Singer ont constaté dans les années 2000 que l'adhésion biologique est fonction de la racine carrée du produit de l'énergie de surface critique γ_c et du module d'élasticité E du substrat²⁵ (Figure I-4). Ainsi, plus le produit est faible, plus l'adhésion relative diminue (Figure I-4). Le minimum d'adhésion correspondant au minimum du module élastique mais pas de la tension de surface critique (Tableau I-1).

Tableau I-1. Propriétés physiques de quelques polymères.²⁵

Polymère	Adhésion relative	γ_c (mN/m)	E (MPa)	$(E \cdot \gamma_c)^{1/2}$
Poly(hexafluoropropylène)	21	16,2	500	2,85
Poly(tétrafluoroéthylène)	16	18,6	500	3,05
Poly(diméthylsiloxane)	6	23,0	2	0,21
Poly(fluorure de vinylidène)	18	25,0	1200	5,48
Poly(éthylène)	30	33,7	2100	8,41
Poly(styrène)	40	40,0	2900	10,77
Poly(méthacrylate de méthyle)	48	41,2	2800	10,74
Nylon 66	52	45,9	3100	11,93

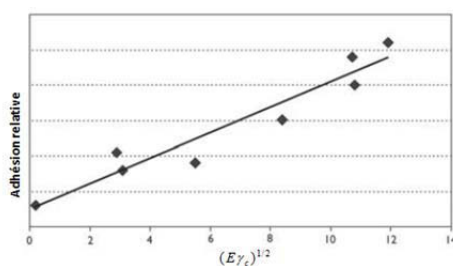


Figure I-4. Adhésion relative en fonction de la racine carrée du produit du module d'élasticité (E) et de l'énergie de surface critique (γ_c).²⁵

La rugosité affecte également la colonisation des surfaces par les salissures marines. La rugosité augmente l'aire de la surface et donc la quantité de sites d'adhésion.^{26,27} Les vallées des surfaces rugueuses peuvent être comblées par les bioadhésifs sécrétés par les organismes marins et peuvent favoriser par la-même leur ancrage.²⁸ De plus, les organismes colonisateurs piégés dans ces vallées sont protégés des agressions extérieures, des forces de cisaillement, et de l'abrasion. Cependant, depuis les années 2000, des surfaces à topographies bien définies sont développées pour diminuer l'adhésion biologique, comme abordé dans le paragraphe 2.2.2.1.

2.1.3. Conséquences économiques et écologiques liées aux salissures marines

Les salissures marines causent de sérieux problèmes dans de nombreuses applications maritimes telles que les installations offshore, l'aquaculture,²⁹ le suivi de la qualité des eaux,³⁰ et le transport maritime.¹

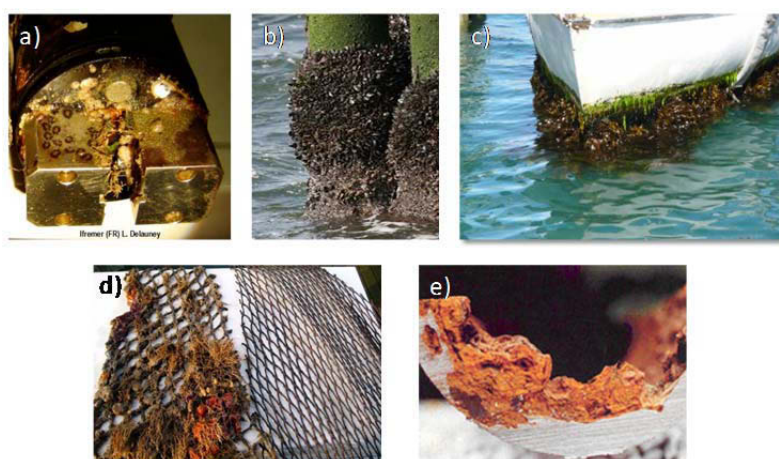


Figure I-5. Salissures marines présentes (a) sur un fluorimètre ³⁰, (b) sur un ponton offshore (<http://www.micanti.com>), (c) sur la coque d'un bateau de plaisance (<http://www.yachtandboat.com>), (d) sur un filet d'aquaculture (<http://www.eco-sea.com/Ecosea/Aquaculture.html>), (e) à l'intérieur d'un pipeline (corrosion microbienne) <http://mic-europe.eu/fr>.

Dans l'aquaculture, les salissures marines encrassent les filets et les cages d'élevage. La circulation de l'eau est perturbée et le taux d'oxygène optimal pour le développement des poissons n'est pas maintenu. Dans le suivi de la qualité de l'eau, les sondes et capteurs sont rapidement colonisés, entraînant une dérive des mesures au cours du temps.³¹ Pour les structures navigantes tels que les navires marchands, le dépôt des micro- et macro-organismes marins sur la coque conduit à une augmentation de la résistance hydrodynamique.³² Cette augmentation se traduit par une augmentation de la consommation en carburant et des rejets de gaz à effet de serre. Dans tous ces

cas, les fréquences de maintenance doivent être augmentées, générant des coûts élevés. Dans la marine américaine, ces coûts ont été estimés à 56 millions de dollars par an.³²

L'accumulation de micro-organismes marins favorise aussi la détérioration des structures métalliques par augmentation de la cinétique de corrosion.³³

Enfin, les organismes fixés sur les coques peuvent être facilement transportés lors des périodes de navigation. Ce flux maritime mondial ainsi que les vidanges des eaux de ballast sont à l'origine de l'introduction d'espèces allochtones pouvant devenir invasives.³⁴

2.2. Technologies anti-salissures marines

La prévention de la salissure et de la bio-corrosion en milieu marin peut être assurée par des revêtements anti-salissures marines. Le simple fait de recouvrir la coque des navires de la marine marchande par des peintures anti-salissures marines permet, au niveau mondial, un gain économique de 60 milliards de dollars en consommation de carburant et une réduction des émissions de CO₂ de 384 millions de tonnes/an.³⁵

Dans une excellente revue, Lejars et al.¹ ont regroupé l'ensemble des publications traitant des différentes technologies de lutte contre le dépôt des organismes marins par revêtements. Le nombre des publications et brevets ne cessent d'augmenter depuis les années 1980, où les premières interdictions d'utiliser des peintures organostanniques sont apparues (Figure I-6).

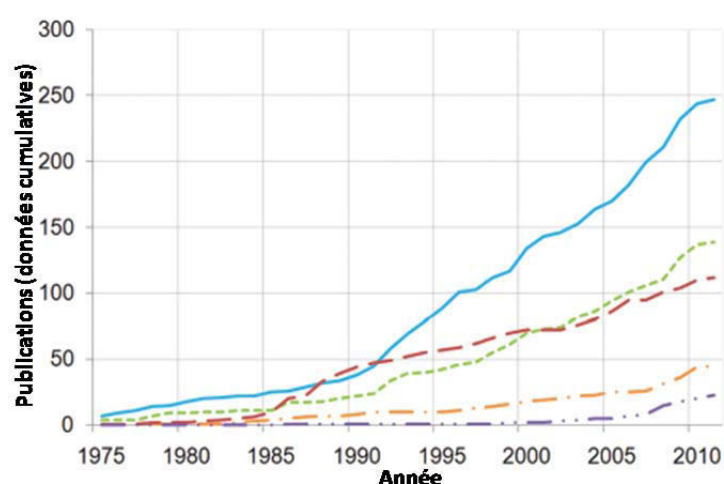


Figure I-6. Nombre total de publications et de brevets sur les revêtements (—) à base d'élastomères silicones, (---) à base de polymères fluorés, (- -) auto-polissants, (-.-) à base d'enzyme, et (-.-.-) à microtopographie contrôlée; de 1975 à 2011, basé respectivement sur la recherche SciFinder par les mots-clefs « marine coating or paint », « silicone or PDMS », « fluoro or fluoropolymer », « self-polishing », et « enzyme » ou « topography ».¹

Selon le mode d'action, les revêtements anti-salissures marines sont classés en deux grands groupes : i) les revêtements chimiquement actifs, qui luttent contre les organismes marins en inhibant ou en limitant leur installation par relargage de composés chimiquement actifs, et (ii) les revêtements non toxiques, qui inhibent l'installation d'organismes ou améliorent l'élimination d'organismes installés sans impliquer une quelconque action chimique.

Dans ces deux groupes, des sous-catégories de revêtements co-existent et se différencient par leur mécanisme d'action ou leur durée d'action.

2.2.1. Revêtements chimiquement actifs

2.2.1.1. Revêtements à base de biocides

Les revêtements à base de biocides sont le moyen de lutte le plus utilisé pour empêcher toute colonisation de surfaces artificielles immergées dans l'eau de mer par les organismes marins. Cette famille de revêtements représentent 90% du marché mondial des revêtements anti-salissures marines.¹ Un biocide se définit comme toute substance active ou préparation destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensif les organismes nuisibles par une action chimique ou biologique (Directive Biocide européenne, 98/8/CE, 1998). Les biocides présents dans les revêtements commerciaux actuels sont des composés organométalliques (à base de cuivre ou de zinc) et/ou des composés organiques (fongicides, algicides, bactéricides, balanicides) qui préviennent l'adhésion des salissures marines par leur toxicité. Ces composés, dispersés ou solubilisés dans un liant (ou matrice) polymère, doivent être libérés à l'interface revêtement/eau de mer, à une concentration effective capable de conférer une bonne protection anti-salissure marine au substrat et d'assurer le maintien de cette activité sur de longues périodes.

Le principe d'action repose donc sur le relargage ou la libération contrôlé(e) de molécules ou espèces ioniques à la surface du revêtement. Par définition, d'un point de vue environnemental, un biocide doit être efficace pour prévenir le dépôt des salissures et être non persistant dans le milieu environnant (eau et sédiments). Les composés organométalliques à base d'étain ont été très largement utilisés à partir des années 60 dans les peintures anti-salissures marines. Dès le début des années 80, l'impact de ces composés sur le développement des huîtres a été démontré en France dans la baie d'Arcachon.^{36,37} Depuis le premier décret français (en 1982) interdisant leur utilisation dans les peintures pour des bateaux de moins de 25 m, de nombreux pays ont ratifié la convention établie par l'organisation maritime mondiale (OMI) sur le contrôle des revêtements toxiques sur les navires. Depuis le 1^{er} janvier 2008, l'application de peintures comprenant des composés biocides à

base de tributylétain (TBT) est interdite. Afin de remplacer les composés organostanniques, la majorité des peintures contient aujourd'hui de l'oxyde cuivreux Cu_2O ou du thiocyanate de cuivre (CuSCN) associé à des composés organiques de synthèse. Le Tableau I-2 donne une liste des principaux composés organiques ou organométalliques actuellement utilisés dans les peintures anti-salissures marines.¹ Les plus couramment rencontrés sont actuellement le dichlofluamide, les pyrithiones de zinc (ZnPT) et de cuivre (CuPT) et le Sea-NineTM211 (SN) (Figure I-7).

Tableau I-2. Les biocides actuellement utilisé dans les peintures anti-salissures et les nouveaux biocides candidats (*).¹

Biocide	Autre dénomination	CAS number
Cuivre métallique		7440-50-8
Oxyde de cuivre (I) (oxyde cuivreux)		1317-39-1
Thiocyanate de cuivre		1111-67-7
Bis-(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionate-O,S) cuivre	Pyrithione de cuivre	14915-37-8
Zinc 2-mercaptopyridine-1-oxyde	Pyrithione de zinc	13463-41-7
<i>N</i> -dichlorofluorométhylthio- <i>N'</i> , <i>N'</i> -diméthyl- <i>N</i> -phénylsulfamide	Dichlofluamid, Preventol [®] A4S, Euparen [®]	1085-98-9
<i>N</i> -dichlorofluorométhylthio- <i>N'</i> , <i>N'</i> -diméthyl- <i>N</i> - <i>p</i> -tolylsulfamide	Tolylfluamid, Preventol [®] A5S Euparen M	731-27-1
4,5-dichloro-2- <i>n</i> -octyl-4-isothazolin-3-one	Sea-Nine TM 211, Kathon TM 287T, Kathon 930, DCOIT	64359-81-5
Zinc éthylène bisdithiocarbamate	Zineb	12122-67-7
<i>N'</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	Irgarol 1051 [®] , Cybutryne	28159-98-0
Triphénylboron pyridine (*)	TPBP	971-66-4
2-(<i>p</i> -chlorophényl)-3-cyano-4-bromo-5-trifluorométhyl pyrrole (*)	Tralopyril, Econea TM	122454-29-9
<i>N</i> -[(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)méthyl]-8-méthylnon-6-énamide (*)	Capsaïcine	404-86-4
4-[1-(2,3-diméthylphényl)éthyl]-3H-imidazole (*)	Médétomidine, Selektope [®]	86347-14-0

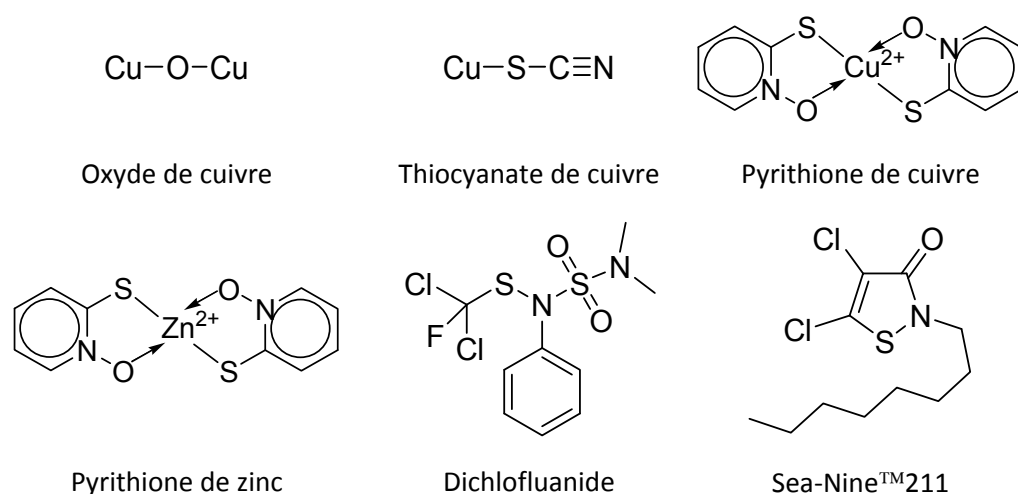


Figure I-7. Structures chimiques des principaux biocides utilisés dans les peintures actives par relargage.³⁸

Ces composés possèdent des temps de demi-vie courts par rapport à ceux des métaux, de l'ordre de quelques heures (18 h pour le dichlofluamide à pH 7) à quelques jours (> 30 jours à pH 7 pour le Sea-NineTM211). Cependant, malgré une rapide dégradation dans l'environnement, de fortes concentrations en Sea-NineTM211 ont pu être observées notamment au large de l'Espagne.³⁹ Des taux importants de cuivre et de zinc ont également été trouvés dans des marinas situées dans le monde entier.⁴⁰ Quelques études ont été réalisées sur leur toxicité vis-à-vis des organismes marins, mettant en évidence des risques pour l'écosystème marin.⁴¹⁻⁴³

Des alternatives plus écologiques ont également été exploitées notamment en utilisant des substances actives extraites d'organismes marins (par exemple, d'éponges, de coraux, et de macroalgues) ou de plantes terrestres (farnésol extrait de mimosa, capsaïcine extraite de piments).⁴⁴⁻⁴⁷ Plus de 200 molécules ont été extraites, avec des degrés d'activité anti-salissure variable, évalués principalement par des tests en laboratoire.⁷ Trouver une molécule qui présente à la fois une faible toxicité, un large spectre d'action et qui soit facile à produire à l'échelle industrielle reste un challenge. De plus, les coûts d'enregistrement et d'autorisation de mise sur le marché représentent plusieurs millions d'euros.⁸ Pour exemple, le développement du Sea-NineTM211 par Rohm and Haas a pris 10 ans et a coûté plus de 10 millions d'euros pour sa seule autorisation d'utilisation aux Etats-Unis.⁴⁶

Suivant la nature de la matrice polymère utilisée, les revêtements à base de biocides sont subdivisés en trois catégories : les revêtements actifs par contact, les revêtements érodables, et les revêtements auto-polissants (Self-Polishing Copolymer) (Figure I-8). Le principe général repose sur une première étape de diffusion de l'eau au sein du revêtement, suivie de la solubilisation des composés actifs et la libération de ces derniers à l'interface revêtement/eau de mer.

Les revêtements, actifs par contact ou à matrice dure, utilisent des matrices ou liants polymères qui ne se solubilisent pas dans l'eau de mer tels que des polymères vinyliques ou du caoutchouc chloré. Lorsque le revêtement est immergé dans l'eau de mer, les biocides sont dissous et sont libérés. Une couche lessivée ou dépourvue de biocides (appelée aussi Leached Layer en anglais) se forme. L'épaisseur de cette couche lessivée augmente au fur et à mesure car la matrice polymère ne se dissout pas. Par conséquent, la diffusion des biocides vers l'extérieur du revêtement est progressivement ralentie et la quantité de biocides libérée n'est plus suffisante pour prévenir le dépôt des salissures (Figure I-8a). Pour cette raison, la durée de vie de ces revêtements est comprise entre 12 et 24 mois, selon les conditions d'exploitation.⁴⁸

Les revêtements érodables ou à matrice soluble utilisent la colophane et ses dérivés comme matrice hydrophile. Cette dernière permet au revêtement de s'éroder par dissolution. Ce composé est généralement associé à des polymères de synthèse pour contrôler les vitesses de libération des

biocides et d'érosion du revêtement.⁴⁸ Le mode d'action de ces revêtements est représenté sur la Figure I-8b. La durée d'efficacité de ces revêtements érodables peut aller jusqu'à 36 mois.

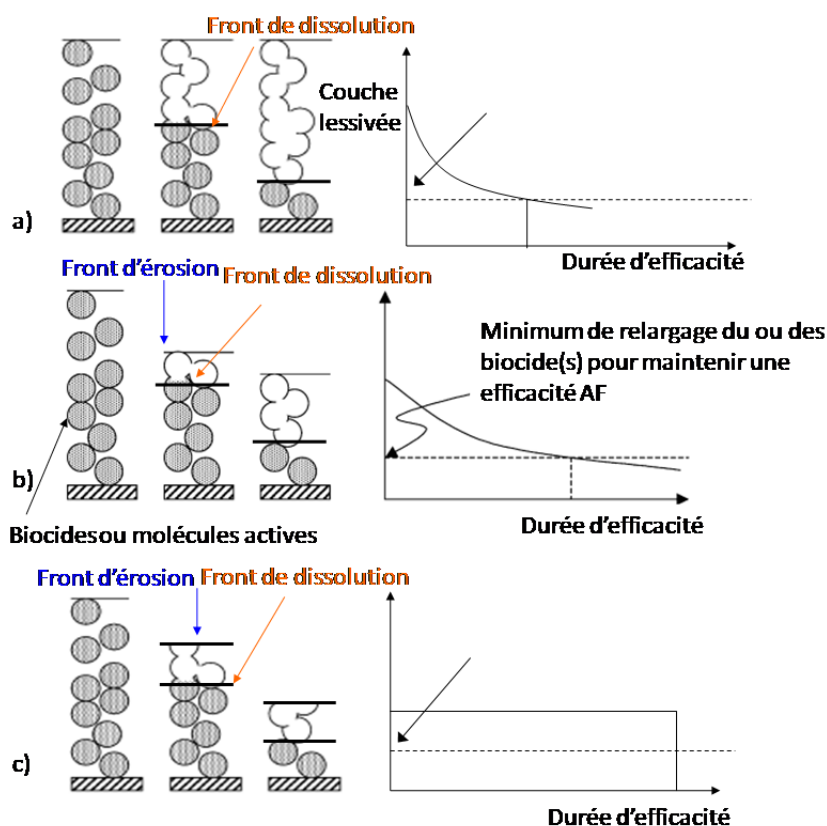


Figure I-8. Mode d'action des revêtements actifs par relargage de biocides revêtements (a) revêtement actif par contact ou à matrice dure, (b) revêtement érodable et (c) revêtements auto-polissants.⁷

Les revêtements dits auto-polissants (à base de Self-Polishing Copolymer, SPC) utilisent, en tant que liants, des polymères hydrolysables dans l'eau de mer. La Figure I-8c résume le mécanisme d'action de ces revêtements par l'apparition de deux fronts distincts : un front de dissolution des pigments, biocides et charges dû à la diffusion de l'eau au sein du revêtement, et un front de dissolution de la matrice polymère suite à une réaction d'hydrolyse. Au bout d'un certain temps d'immersion, un équilibre s'établit et l'épaisseur de la couche lessivée de toute espèce soluble est maintenue constante contrairement aux revêtements érodables. Cette couche est de l'ordre de 10 μm à 20 μm pour un revêtement dit « auto-polissant ».⁴⁹ La vitesse de relargage des biocides est régulée de manière prépondérante par la diffusion de l'eau. La réaction d'hydrolyse du liant n'est pas, dans la majorité des cas, l'étape limitante du mécanisme. Pour obtenir une durée d'efficacité maximale, l'épaisseur de la couche lessivée doit être maintenue constante au cours du temps pour que la quantité de biocides libérée soit juste au dessus du taux minimal pour prévenir le dépôt des salissures.

La vitesse de relargage des biocides ou l'érosion du revêtement dépend de la masse molaire du liant ainsi que de son caractère hydrophile ou de sa proportion en groupements hydrolysables.^{38,49} Les revêtements SPC sont typiquement formulés pour atteindre des vitesses d'érosion de l'ordre de 5 – 20 $\mu\text{m}/\text{an}$, permettant une durée d'efficacité anti-salissure marine jusqu'à 5 ans.⁴⁸ L'hydrolyse du liant polymère peut avoir lieu soit sur les groupements latéraux soit sur la chaîne principale. Dans le second cas, les chaînes polymères se dégradent en composés de plus petites masses molaires, solubles ou non dans l'eau de mer.

Le Tableau I-3 référence les différentes familles de polymères hydrolysables ou biodégradables développés pour des revêtements anti-salissures marines.

Les polymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle ont cette capacité à s'hydrolyser en milieu basique, par hydrolyse de la liaison ester, les rendant solubles dans l'eau, avec la formation d'un produit non-toxique, le bis(trialkylsiloxane) (Schéma I-1). Ce type de polymères est utilisé en tant que liants pour des peintures anti-salissures commerciales (par exemple : Dynamic (Hempel), Intersmooth7465Si SPC (International Paint), Seaflo Neo (Chugoku Marine Paints), Sigma SylAdvance 800 (PPG), Sea Quantum (Jotun)).

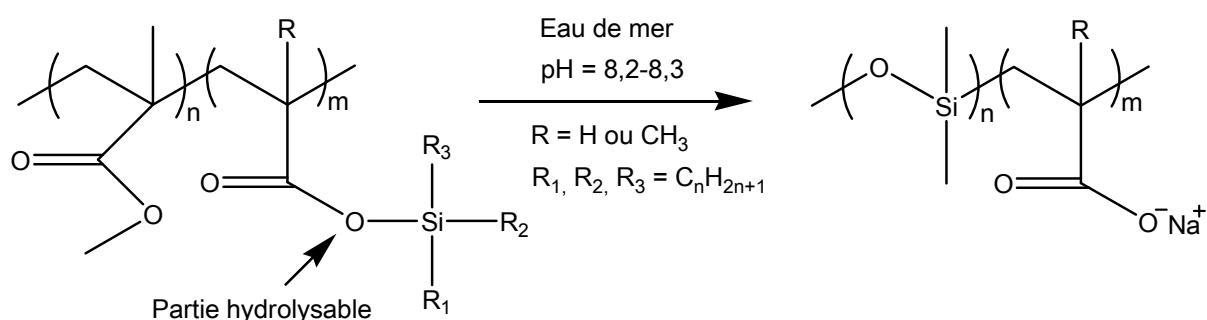


Schéma I-1. Hydrolyse d'un polymère à base de (méth)acrylate de tri-alkylsilyle

Ce type de liants polymères est généralement synthétisé par polymérisation radicalaire sous forme de copolymères statistiques de masses molaires de l'ordre de $10^4 - 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ et avec des indices de polymolécularité élevés ($I_p > 3$). L'acrylate ou (méth)acrylate de tri-isopropylsilyle ainsi que le méthacrylate de tri-n-butylsilyle sont les monomères silylés les plus souvent cités comme exemple dans les brevets.⁴⁹

Au laboratoire MAPIEM, des copolymères statistiques à base de différents méthacrylates de tri-alkylsilyle et de MMA ont été synthétisés et utilisés en tant que liants polymères hydrolysables pour peintures anti-salissures marines auto-polissantes.⁵⁰ Les résultats ont montré que la vitesse d'érosion de ces copolymères dépend de la polarité et de l'encombrement stérique des groupements alkyles liés à l'atome de silicium. De plus, la proportion en unités monomères silylés hydrolysables et la masse molaire des chaînes polymères sont également des paramètres influençant la vitesse d'érosion. Des peintures anti-salissures marines dérivées de ces copolymères statistiques ont été

préparées et comparées à des peintures commerciales en termes d'érosion et de relargage de biocides. Des vitesses d'érosion plus rapides ont été observées pour les polymères portant des groupements tri-alkylsilyles avec au moins un groupement alkyle de type phényle. Des vitesses d'érosion plus faibles ont été obtenues avec des groupements alkyles plus encombrants comme les groupes *tert*-butyle. Les vitesses d'érosion ont pu être contrôlées par variation de la composition molaire en groupements hydrolysables, de la masse molaire des polymères et de l'adjonction d'un co-monomère hydrophile tel que l'acide méthacrylique. Bressy et al. ont mis en évidence un effet de l'architecture des chaînes polymères (copolymères statistiques et à blocs) sur les vitesses d'érosion de vernis et revêtements formulés.⁵¹ Cette étude a démontré l'effet conjoint de l'architecture et de la proportion d'unités monomères hydrolysables sur le contrôle de l'érosion de revêtements formulés, avec l'obtention de vitesses d'érosion proches d'une peinture SPC référence à base de copolymères organostanniques. L'ajout de biocides tel que la pyrithione de zinc, le dichlofluamide ou le Sea-NineTM211; a permis d'obtenir des durées d'efficacité AF supérieures à 18 mois en mer Méditerranée.

Xie et al.⁵² ont développé des revêtements réticulés à partir d'une résine auto-polissante à base de méthacrylate de tributylsilyle. L'hydrolyse des liaisons esters obtenue lors d'une immersion dans l'eau a permis de générer un hydrogel en surface tout en assurant un comportement auto-polissant mis en évidence par une mesure de perte de masse du revêtement.

M. Lejars et al.^{53,54} ont synthétisé des copolymères hydrolysables à base d'organosilylés contenant des chaînes PDMS latérales, par le procédé RAFT (Figure I-9). Ces polymères possèdent une énergie libre de surface variant de 22 mJ.m⁻² et 32 mJ.m⁻² avec de plus faibles valeurs pour des copolymères statistiques à base de méthacrylate de PDMS de masse molaire 1000 g.mol⁻¹. Tous les copolymères greffés s'érodent lorsqu'ils sont immergés dans de l'eau de mer artificielle. Certains revêtements contenant 20% en masse de Cu₂O + 2% en masse de Sea-NineTM211 présentent des efficacités anti-salissures marines jusqu'à 12 mois minimum d'immersion.

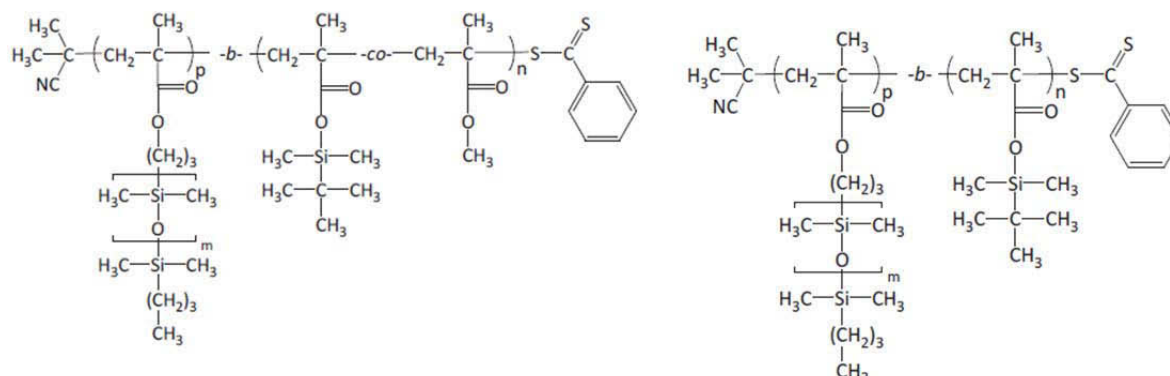


Figure I-9. Structures chimiques de copolymères greffés à base de méthacrylate de *tert*-butyl diméthylsilyle et de PDMS.

Les polymères organosilylés étant sensibles à l'hydrolyse en présence d'eau, des agents desséchants sont généralement utilisés dans la formulation des peintures afin d'améliorer la stabilité en stockage des peintures, en piégeant l'humidité introduite par les matières premières, telles que les pigments et solvants.

Tableau I-3. Structure chimique des matrices polymères hydrolysables/dégradables utilisées dans des revêtements auto-polissants.

Classification	Structure chimique	Ref.
Poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)	Polymer-C(O)OSiR ₃ Copolymères statistiques et à blocs Morphologie coeur/écorce	50,55–57
Poly((méth)acrylate de tri-alcoxy titane)	Polymer-C(O)OTi(OR) ₃	58–61
Polymères à base de tri-alkylsilyl sulfonate	Polymer-S(O)OSiR ₃	62
Polyesters	Copolymères greffés par des oligoesters ou oligo(acide lactique)s Copolymères à base de ε-caprolactone Poly(ester-anhydride)s	63–67
Poly(acrylate) de cuivre	Polymer-C(O)OCuO(O)C-Polymer	68
Polymères à base de sels d'ammonium	Polymer-SO ₃ ⁻ NR ₄ ⁺ Polymer-SO ₃ ⁻ HNR ₃ ⁺ Polymer-CO ₂ ⁻ HNR ₃ ⁺	69–71
Poly(acrylate) de zinc	Polymer-COO-Zn-X	72–76

Des polyesters à base de ε-caprolactone ont également été étudiés en tant que liants pour revêtements anti-salissures marines de par leur biodégradabilité dans l'eau de mer. Leur dégradation peut être ajustée selon les comonomères utilisés. Des polymères de ε-caprolactone et de δ-valérolactone (Figure I-10), de L-lactide ou d'acide sébatique ont notamment été étudiés par Faÿ et al.^{64,77,78} Les auteurs préconisent ces polymères pour des applications dans des peintures de type érodable, car la dégradation ou l'hydrolyse n'est pas focalisée uniquement à la surface du revêtement mais aussi dans la masse de ce dernier.⁷⁸

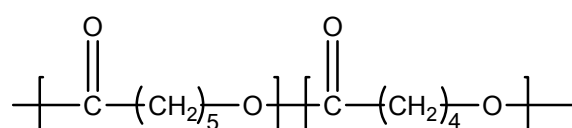


Figure I-10. Structure d'un poly(ε-caprolactone/δ-valérolactone).

Plus récemment des copolymères triblocs à base de ϵ -caprolactone et d'un PDMS central ont été synthétisés.⁷⁹ La proportion de chaque bloc et la masse molaire du copolymère influence la vitesse de dégradation des blocs poly(ϵ -caprolactone).

Les poly(anhydrides) combinent des propriétés de biodégradabilité et d'érosion de surface (Figure I-11).⁸⁰ Néanmoins, les fonctions polyanhydrides sont très sensibles à l'humidité ce qui engendre une hydrolyse très rapide et une érosion trop importante du revêtement. Pour améliorer ces propriétés, des poly(ester-anhydride)s ont été synthétisés, notamment à base d'acide sébacique.^{66,77,81}

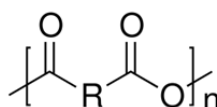


Figure I-11. Structure d'un polyanhydride.

Les avantages des revêtements auto-polissants répertoriés dans la littérature sont :

- une longue efficacité anti-salissure marine, même pendant des périodes stationnaires,
- une libération contrôlée des biocides,
- et un polissage qui conduit à une surface lisse, qui réduit la consommation en carburant,

Les limites de ces revêtements sont :

- leur durée d'efficacité plus faible que la génération des revêtements auto-polissants à base de copolymères porteurs de groupes hydrolysables de type ester de tributylétain,
- la libération de biocides dans le milieu marin,
- l'écotoxicité des biocides vis-à-vis d'organismes non-visés, tels que le phytoplancton, les juvéniles de poisson, les larves d'oursin et d'huître.

2.2.1.2. Les revêtements à base d'enzymes

Le premier brevet décrivant un revêtement anti-salissure basé sur un mode d'action enzymatique a été publié en 1984.⁸² Cette approche a reçu un intérêt croissant depuis ces dernières années.^{83,84} Les enzymes sont des protéines, catalyseurs de réactions de transformation et sont omniprésentes dans la nature. Elles peuvent dégrader l'organisme colonisateur ou son bioadhésif, ou produire d'autres composés biocides. Les approches enzymatiques peuvent être classées en fonction du mécanisme impliqué dans l'effet anti-salissure. Si les enzymes utilisées exercent un effet par leur seule présence et leur activité anti-salissure, l'approche est dite « directe ». Si les enzymes, sont utilisées pour catalyser la production *in situ* de composés anti-salissures, l'approche est dite « indirecte ».⁸⁵ La Figure I-12 présente la classification et les mécanismes proposés pour les revêtements actifs par voie enzymatique. Les quatre exigences pour les systèmes anti-salissures à

base d'enzymes sont⁸³ : (1) Les enzymes doivent conserver leur activité lorsqu'elles sont mélangées aux autres constitutants du revêtement, (2) les enzymes ne doivent pas détériorer les performances du revêtement, (3) les enzymes doivent avoir un effet anti-salissure à large spectre, et (4) l'activité enzymatique doit avoir une stabilité à long terme dans le revêtement sec et après immersion dans l'eau. Plusieurs enzymes ont été étudiées. Dans plusieurs cas, le concept ainsi que l'activité anti-salissure à court terme dans les revêtements ont été prouvés, mais l'efficacité à long terme vis-à-vis d'un large spectre d'organismes salissants reste à être démontrée. En outre, selon la définition d'un biocide dans la directive européenne, une enzyme connue pour agir sur le bioadhésif des salissures est dans le champ d'application de cette directive et, par conséquent, les enzymes devront suivre un enregistrement similaire à celui des biocides classiques. Depuis 2012, un seul additif enzymatique pour des peintures en phase solvant ou en phase aqueuses, appelé CoatZyme, est commercialisé par Biolocus pour le marché de la plaisance.¹

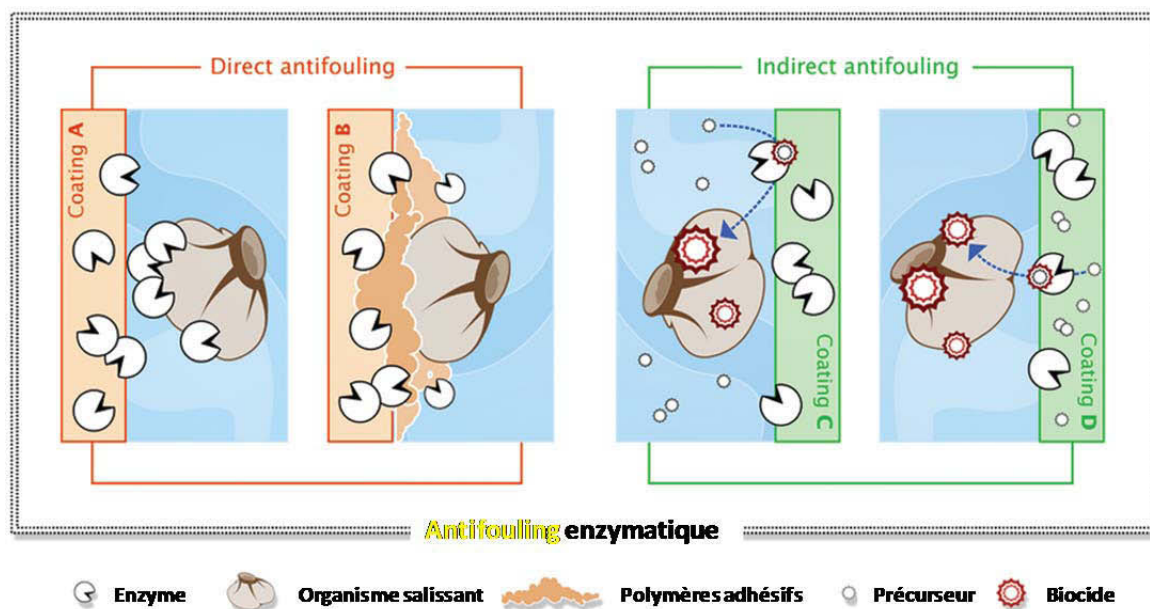


Figure I-12. Classification et mécanisme enzymatique proposé. Revêtement A = approche directe par effet sur l'organisme marin. Revêtement B = approche directe par dégradation de l'adhésif. Revêtement C : approche indirecte avec génération de biocides à partir d'un précurseur présent dans l'environnement. Revêtement D : approche indirecte avec génération de biocides à partir d'un précurseur présent dans le revêtement.⁸³

2.2.2. Revêtements non toxiques

2.2.2.1. Surfaces à microtopographie contrôlée

Ce type de revêtement exploite le concept de biomimétisme en reproduisant de manière synthétique la topographie de surface d'organismes animaux ou végétaux connus pour se protéger

efficacement de toute adhésion biologique.^{86,87} L'effet anti-salissure apporté par un contrôle de la microtopographie des surfaces dépend de l'espèce colonisatrice.⁸⁶ Ce moyen de défense est notamment utilisé chez certains mammifères marins,⁸⁸ telle que la peau de requin,⁸⁹⁻⁹¹ ou chez les mollusques,^{86,92} et permet de diminuer leur colonisation par des balanes,^{90,93} des algues,^{89,94} et des bactéries.⁹⁵ Howell et Behrends²⁷ ont expliqué le mécanisme d'action de ces surfaces microtexturées par une perturbation des flux hydrodynamiques influençant alors l'installation des salissures. Vladkova⁹⁶ a supposé que la modification de la mouillabilité due à la topographie est responsable de ces résultats. D'autres auteurs^{97,98} ont montré une relation entre l'installation des organismes marins et la quantité de point d'ancrage sur la surface : si la surface présente moins de points d'ancrage (surface lisse), l'organisme marin aura moins de facilité pour s'installer. Les organismes plus larges que l'échelle de dimension de la surface ont une force d'adhésion plus faible, puisqu'ils ont accès à un nombre de points d'attachement réduit alors que s'ils se déposent sur une surface ayant une échelle de dimension plus élevée, c'est-à-dire plus grande que celle de l'organisme, plus de points d'attachements sont disponibles ce qui augmente la force d'adhésion (Figure I-13).

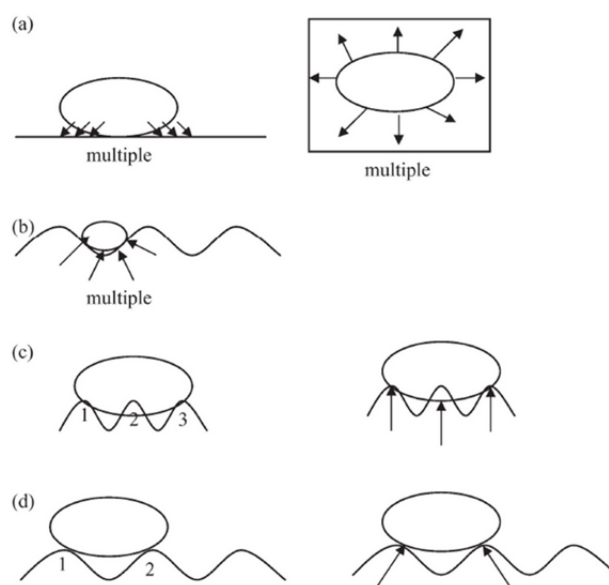


Figure I-13. Illustration de la théorie des points d'ancrage de diatomées sur des surfaces. (a) force d'adhésion élevée (points d'ancrage multiples), (b) *F. carpentariae* sur des ondulations de 2 mm (plus faible force d'adhésion; moins de points d'ancrage), (c) *N. jeffreyi* sur des ondulations de 2 mm, et (d) *Amphora* sp. sur des ondulations de 4 mm.⁹⁷

Genzer et Efimenko⁹⁹ ont suggéré qu'un modèle topographique ayant une échelle de longueur unique ne pourra pas fonctionner comme une surface anti-salissure générique, car l'encrassement biologique est composé d'organismes marins avec des tailles de plusieurs ordres de grandeur (cellules, spores, larves). Ainsi, des revêtements hiérarchiquement texturés, ayant des dimensions différentes, comprises de la dizaine de nanomètre à une fraction de millimètre, ont été développés.¹⁰⁰ Ces revêtements sont restés relativement libres de tout encrassement biologique, y

compris les balanes, même après 18 mois d'exposition dans l'eau de mer naturelle par rapport aux surfaces planes équivalentes.

Les méthodes les plus couramment utilisées pour produire ces surfaces à texturation ou topographie contrôlée reposent sur l'ablation laser, la photolithographie, ou l'utilisation d'un procédé de coulée dans des moules. Les substrats les plus souvent utilisés sont le silicone élastomère à base de poly(diméthylsiloxane) (PDMS), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polycarbonate et le poly(imide).¹⁰¹ La Figure I-14 présente quelques topographies créées sur la surface d'élastomères PDMS.

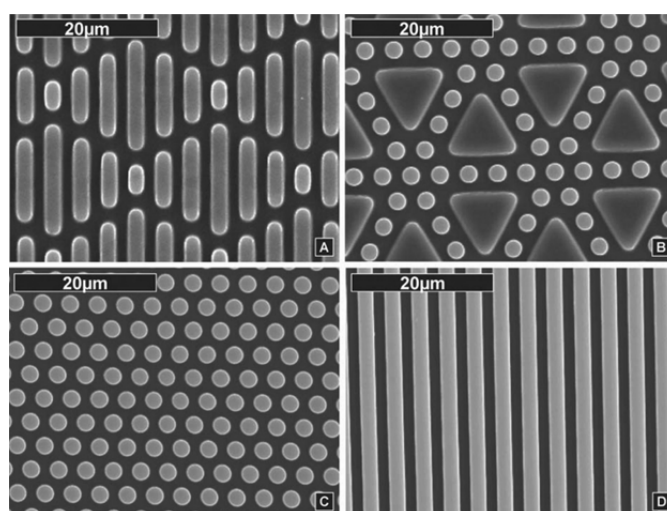


Figure I-14. Images MEB de topographies sur une surface d'élastomères PDMS.⁸⁹

Les principales difficultés qui empêchent la commercialisation de telles surfaces micro-texturées sont le prix et la montée en échelle pour une application sur coques de bateaux.

2.2.2.2. Revêtement « fouling release »

L'idée générale des revêtements dits « fouling release » est de minimiser l'adhésion entre les salissures et la surface, de sorte que l'encrassement puisse être éliminé par une contrainte mécanique telle que les forces hydrodynamiques pendant la navigation ou un nettoyage simple à l'aide de brosse ou robots sous-marins.^{102,103} Ces propriétés d'auto-nettoyage des FRC sont illustrées sur la Figure I-15.

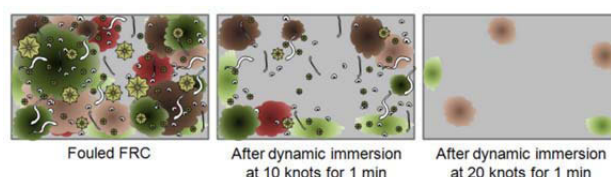


Figure I-15. Propriétés d'auto-nettoyage des FRC initialement recouvert d'organismes et nettoyé en fonction de la vitesse de navigation.

Les deux paramètres principaux qui déterminent la performance de ces revêtements sont leurs faibles énergies libres de surface et module d'élasticité. Comme présenté dans le paragraphe 2.1.2.2, plus ces deux valeurs sont faibles, plus l'adhésion relative diminue. C'est la raison pour laquelle presque tous les liants utilisés dans cette famille sont principalement des élastomères à base de silicone. Des études spécifiques ont montré que le module élastique joue un rôle important sur le détachement d'algues *Ulva* sur un substrat PDMS modèle avec 80% de retrait à des modules faibles ($E = 0,2 - 0,8$ MPa) et presque aucun retrait possible à des modules plus élevés ($E = 9,4$ MPa).¹⁰⁴

En dehors de l'énergie libre de surface et du module d'élasticité, l'épaisseur (notée t) est une autre caractéristique qui joue un rôle important dans l'élimination des salissures sous contrainte. Singer et al.¹⁰⁵ ont montré que la force d'arrachement, P_c , pour enlever des pseudobalanes (faites à base de résine époxyde) varie selon le modèle de Kendall, à savoir $P_c = f(t-1/2)$ pour les revêtements minces (Figure I-16), et que P_c est indépendante de l'épaisseur du revêtement pour des revêtements épais.^{25,105,106}

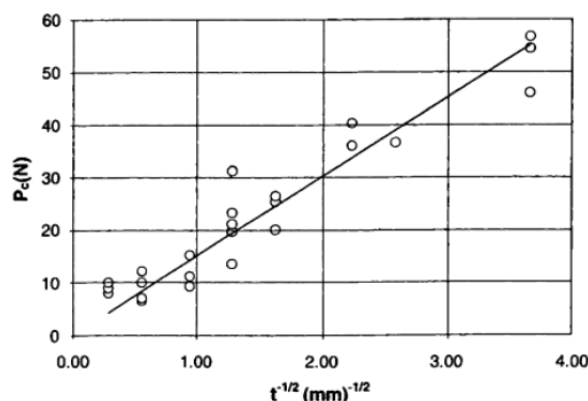


Figure I-16. Relation entre la force d'arrachement P_c et $t^{-1/2}$ pour des pseudobalanes réalisées en résine époxyde sur un revêtement de type élastomère silicone.¹⁰⁵

Il a également été démontré que l'épaisseur d'un film d'élastomère silicone (et le diamètre d de contact) influence le mode de rupture : par pelage pour les revêtements épais ($d/t < 10$) et par formation de vide pour les films plus fins ($d/t > 10$).¹⁰⁵ Des études sur les spores d'*Ulva*¹⁰⁴ et les balanes *A. amphitrite*¹⁰⁷ ont montré un retrait plus facile pour les revêtements les plus épais.

Les revêtements FRC commerciaux sont typiquement appliqués avec une couche supérieure de 150 μm et une couche de liaison de 90 μm .

L'effet de la structure de la matrice polymère et de ses caractéristiques sur les performances « fouling release » des revêtements ont été longuement discutés dans la littérature.¹ Les FRC sont principalement constitués de chaînes de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) (Figure I-17). Ces chaînes sont réticulées à température ambiante soit par réaction d'hydrosilylation, soit par condensation.

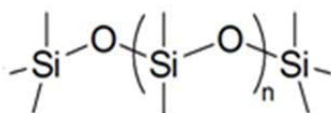


Figure I-17. Structure d'une chaîne poly(diméthylsiloxane).

La réticulation par hydrosilylation a lieu entre des précurseurs de polysiloxanes contenant des groupements terminaux vinyliques et d'autres contenant des groupements hydrosilane (Schéma I-2). La réaction est catalysée par des composés à base de platine tels que l'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6). Cependant, des réactions secondaires peuvent libérer du gaz H_2 , et le catalyseur est généralement toxique.

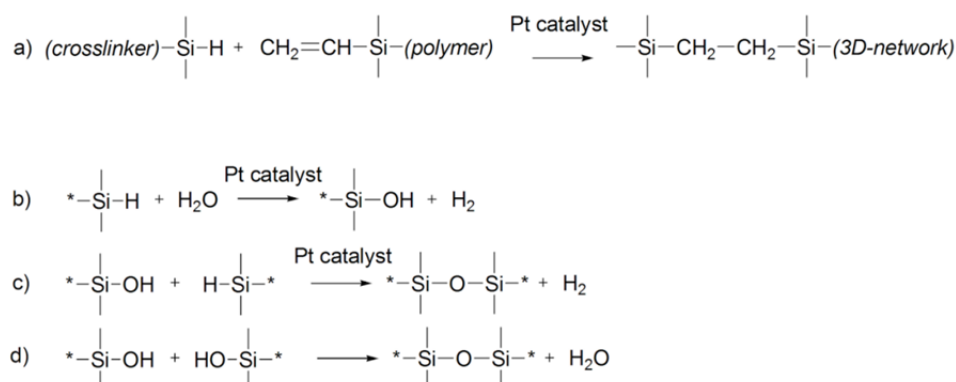


Schéma I-2. Réticulation par hydrosilylation (a) et réactions secondaires possibles (b-d).

La plupart des FRC sont préparés par condensation entre un PDMS dihydroxylé et des agents de réticulation de type tétra(alkoxy)silane. Les principales réactions sont présentées dans le Schéma I-3. Les catalyseurs les plus souvent employés sont à base d'étain.

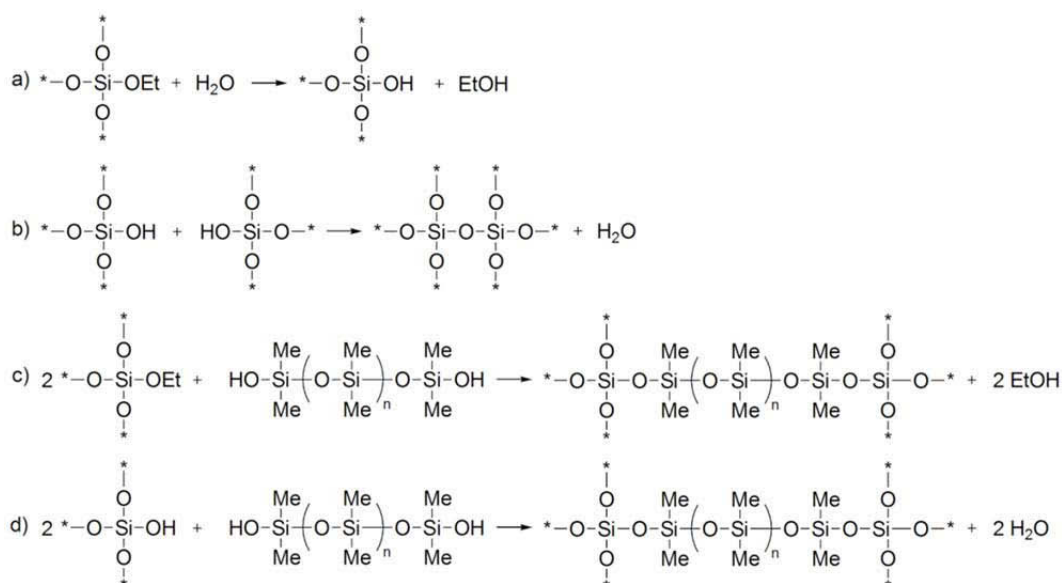


Schéma I-3. Réticulation par condensation d'un PDMS et d'un alcoxysilane comme agent de réticulation. (a) hydrolyse de l'agent de réticulation, (b) réaction de condensation secondaire, (c) formation d'un réseau réticulé à partir du précurseur PDMS et de l'agent de réticulation, et (d) réaction entre un PDMS précurseur et un silanol généré par la réaction (a).

Tous les FRC commerciaux utilisent une réticulation par condensation. Dans la littérature, des revêtements modèles de type silicone élastomère sont utilisés (Sylgard 184 ou Silastic T2 réticulés par hydrosilylation, ou bien RTV11 par condensation). Les élastomères de PDMS ont des propriétés spécifiques telles que la flexibilité de la chaîne et une faible énergie de surface, liées à la liaison siloxane. Une chaîne PDMS a une température de transition vitreuse T_g de -127°C (une des T_g les plus faibles parmi les familles de polymères) qui lui permet d'adopter la plus faible configuration d'énergie de surface en maintenant les groupements méthyles $-\text{CH}_3$ à l'interface PDMS/air. La masse molaire des précurseurs silicones et la densité de réticulation influence le module d'élasticité du revêtement. Les caractéristiques d'élastomères de PDMS modèles sont données dans le Tableau I-4.

Tableau I-4. Caractéristiques de PDMS réticulés utilisés comme modèles de revêtements FRCs.

	Sylgard®184	Silastic®T2	RTV11
$\theta_w (^\circ)$	101; ¹⁰⁸ 106 ¹⁰⁹	109,1 \pm 3,5; ¹¹⁰ 112 \pm 3 ⁹⁴ ; 109 \pm 3,5 ²³	100 ¹⁰⁹
$\theta_{adv} (^\circ)$	110 ¹⁰⁹	115,1 \pm 3,8 ⁹⁴	103 ¹⁰⁹
$\theta_{rec} (^\circ)$	80 ¹⁰⁹	68,7 \pm 2,2 ⁹⁴	94 ¹⁰⁹
$\Delta\theta (^\circ)$	30 ¹⁰⁹	46,4 \pm 1,7 ⁹⁴	9 ¹⁰⁹
γ_c (mN/m)		23,0 \pm 0,4 ¹¹⁰	22,9 ¹¹¹
γ_s (mJ.m ⁻²)		21,5 \pm 1,8 ⁹⁴	25,1 ¹¹¹
γ_s^P (mJ.m ⁻²)			2,4 ¹¹¹
γ_s^D (mJ.m ⁻²)			22,7 ¹¹¹
E (MPa)	2,6 \pm 0,2; ¹⁰⁸ 0,96 – 1, ¹⁰⁹ 3 ¹⁰⁵	1,3; ¹¹² 1,43 ¹¹⁰	1,8 \pm 0,4; ¹¹³ 1,4; ¹¹⁴ 1,56; ¹⁰⁹ ; 1,44 ¹¹¹

Dans un revêtement formulé, il y a d'autres composés tels que des additifs, des pigments, des charges en plus du liant. L'introduction de ces composés peut améliorer quelques propriétés comme la résistance mécanique mais créer aussi des effets négatifs. Principalement, des charges et des pigments comme CaCO_3 et TiO_2 , augmentent la dureté, donc le module d'élasticité. La charge CaCO_3 augmente l'énergie de surface car elle est plutôt classée comme charge hydrophile. Donc, tous ces effets devraient être pris en compte lors de la formulation de sorte que les propriétés spécifiques de la matrice (le module d'élasticité, l'énergie de surface) soient maintenues après la formulation car l'effet « fouling release » d'un revêtement vient principalement de la nature du liant utilisé.

Toutefois, il est reconnu que les revêtements FRCs ne sont pas performants en ce qui concerne l'élimination du biofilm. Après encrassement, et même à vitesse élevée, un biofilm résiduel très adhérent constitué de bactéries et de diatomées peut rester accroché.^{23,24,115,116} Il est à noter que de tels biofilms peuvent également se développer sur les revêtements à base de biocides^{117,118} mais c'est un réel problème pour les FRCs puisque la présence de biofilm augmente la trainée des

navires et réduit donc l'efficacité des FRCs en terme de réduction de trainée et d'économie de carburant.

Pour résoudre ce problème, de nouveaux polymères amphiphiles ont été développés pour être ajoutés à la formulation des FRCs. Des polysiloxanes modifiés avec des groupements polyéthers, sous forme de polymères à blocs, linéaires ou greffés, avec des groupements terminaux réactifs (participation au réseau silicone réticulé) ou non-réactifs (utilisation du copolymère en tant que huile additive) ont été développés.^{119,120} Les groupements polyéthers sont de type poly(éthylène glycol) (PEG) ou poly(propylène glycol), connus pour inhiber toute adsorption de protéines et diminuer les forces d'adhésion des diatomées.¹²¹

L'ajout de faibles quantités de copolymères fluorés/PDMS dans une matrice PDMS peut conduire à de meilleures propriétés « fouling release » sur des larves de balanes *B. Amphitrite* au stade cypride et sur de jeunes plantes de macroalgues *Ulva Linza*.^{122,123}

Des copolymères acryliques à blocs amphiphiles, à base de PEG avec des chaînes latérales fluorées, ont été également utilisés en tant qu'additifs de surface pour des élastomères PDMS.¹²⁴ De même, des copolymères amphiphiles à base de chaînes latérales PDMS et PEG non fluorés ont permis de contrôler l'adhésion d'organismes marins tels que l'algue *Ulva* et la diatomée *Navicula*.¹²¹

Les élastomères PDMS sont utilisés en tant que liants pour des peintures FRCs non toxiques commerciales (par exemple : Hempasil (Hempel), Intersmooth7465Si SPC Intersleek® 700, 900 et 1100SR (International Paint), Sigmaglride (PPG), Sealion (Jotun)).

Les avantages des revêtements « fouling release » sont :

- ils ne libèrent pas de biocides dans le milieu marin,
- grâce à leur surface très lisse, les FRC permettent de limiter la trainée hydrodynamique et ainsi réduire la consommation en carburant et la production de gaz à effet de serre,
- le taux des composés organiques volatils (VOCs) est faible,
- la durée de vie est longue (5 – 10 ans).

Leurs limitations sont :

- un coût initial plus élevé de la peinture et de l'application,
- leur mauvaise propriété anti-salissure marine en mode statique
- un caractère autonettoyant à une vitesse supérieure à 5 nœuds,
- leur sensibilité au dommage mécanique, due à leur faible module d'élasticité,
- les diatomées sont difficiles à éliminer une fois adhérentes.

2.2.3. Revêtements hybrides

Plusieurs études ont été envisagées pour combiner les avantages de deux types de revêtements (FRc et SPC). Une des approches consiste à lier de manière covalente un biocide à l'élastomère silicone (**1** et **2**, Figure I-18).

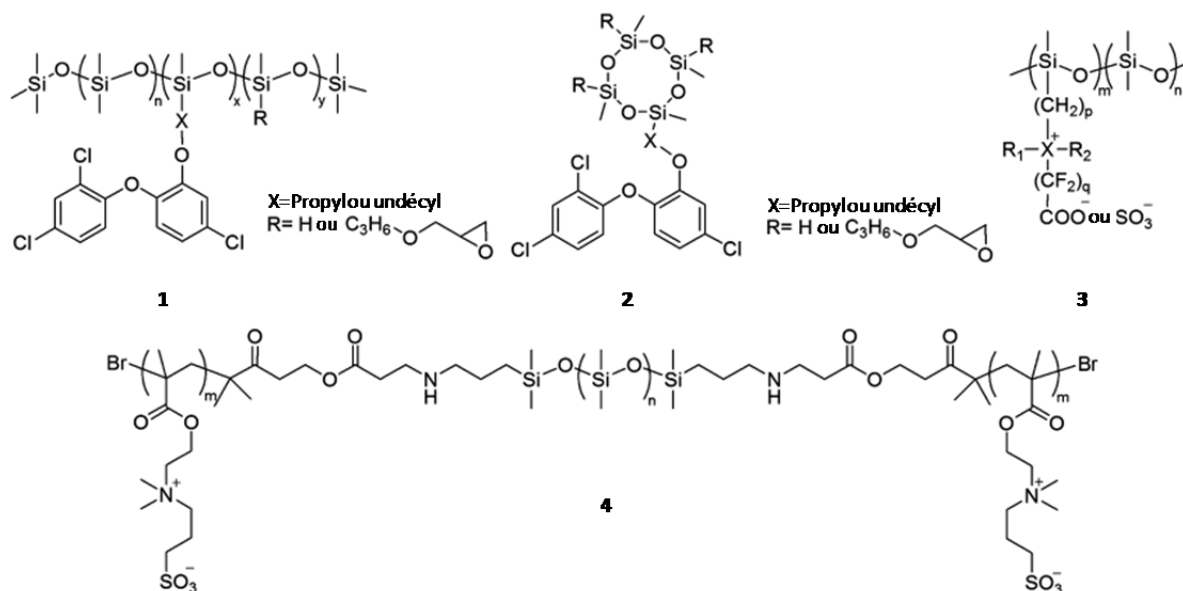


Figure I-18. Revêtements hybride chimiquement actif/« fouling release ».¹²⁵

Le triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy)phénol) est un agent antimicrobien/antibactérien à large spectre d'activité. Il est utilisé dans divers produits tels que les shampoings, les déodorants, et le dentifrice. L'insertion de ce composé de manière covalente dans un élastomère PDMS a permis d'obtenir des revêtements avec des surfaces de faibles énergies ($< 30 \text{ mN/m}$) et de faibles modules d'élasticité (0,1 MPa à 10 MPa). La migration du biocide à la surface a conduit à une réduction significative du recrutement de balanes sur cette dernière. Les revêtements fortement réticulés empêchent toutefois la migration de biocides à la surface.

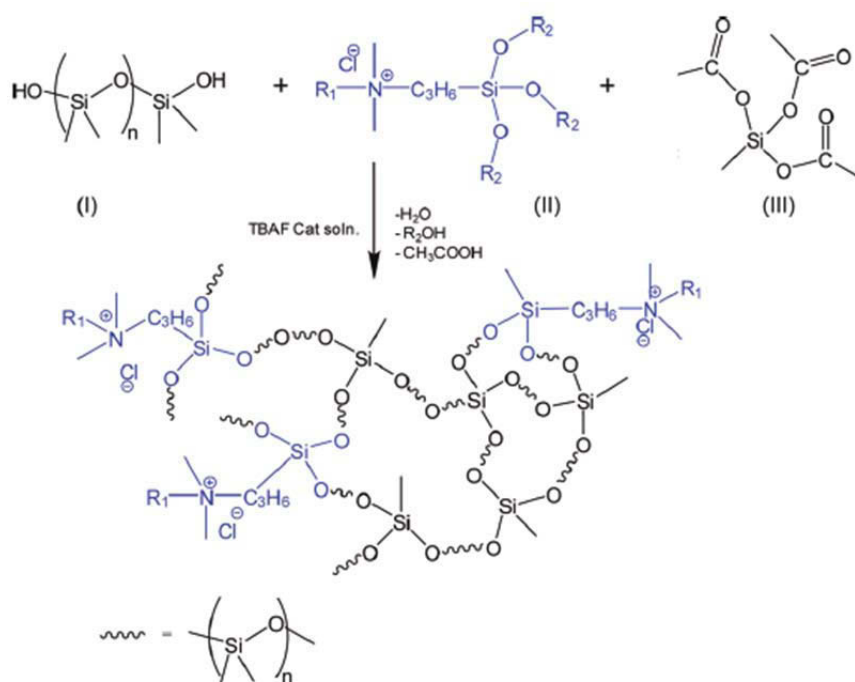


Figure I-19. Schéma illustrant la formation du réseau réticulé contenant des groupes de type sels d'ammonium quaternaires (QAS). TBAF est le fluorure de tétrabutylammonium.¹²⁶

Des revêtements à base de PDMS réticulé contenant un sel d'ammonium quaternaire (QAS) ont été développés.¹²⁷ Ces revêtements ont montré une activité biocide sur plusieurs espèces d'algues marines¹²⁸ et une résistance moyenne aux micro-salissures lors d'une immersion dans l'eau de mer.¹²⁹ Les mélanges de PDMS hydroxylé, en présence d'un alcoxysilane portant le QAS, et du méthyltriacétoxysilane comme agent réticulant ont été étudiés (Figure I-19).¹²⁶ Le revêtement contenant un sel d'hexadécyldiméthylammonium a présenté la meilleure performance, avec l'établissement plus faible et l'élimination plus élevée des micro-salissures comme *C. Lytica*, *H. pacifica*, et *N. incerta* par rapport aux revêtements « fouling release » commerciaux Intersleek®700 et 900, et Silastic T2. En outre, la biomasse retenue a été totalement éliminée par jet d'eau.

2.2.4. Autres revêtements

2.2.4.1. Les revêtements à base de zwitterions

Les revêtements silicones zwitterioniques (Figure I-18 **3** et **4**) sont une autre forme de revêtement dit hybride. Des polymères zwitterioniques sont des polymères ayant un équilibre de charges positives et négatives tels que les groupements phosphobétaïnes, sulfobétaïnes, et carboxybétaïnes. Ils sont très résistants à l'adsorption de protéines et à l'adhésion bactérienne, présentant une biocompatibilité, et sont étant inoffensifs pour l'environnement.¹³⁰ Le polymère pentablocs (**4** dans la Figure I-18) a été synthétisé par le procédé de polymérisation ATRP (atom transfer radical polymerization) utilisant le macro-amorceur PDMS-PEG-Br. Ce copolymère a ensuite

été relié à la matrice à base de polyuréthane. Au début, la surface du revêtement obtenu a montré un caractère hydrophobe en raison de la stratification du pentabloc contenant le PDMS à la surface du revêtement. Une fois le revêtement immergé dans l'eau, les composants hydrophiles ont migré à la surface. Par conséquent, la surface du revêtement est devenue hydrophile. Les effets anti-salissure et « fouling release » du revêtement sur les organismes tels que les bactéries, les diatomées, et les pseudobalanes étaient meilleurs ou tout aussi bien que ceux des revêtements « fouling release » commerciaux à base de PDMS. Jiang et al.¹³⁰ ont également présenté des polymères amphiphiles zwitterioniques, à base de silicone. Ces polymères contiennent un centre cationique et des groupes hydrolysables qui fournissent des polymères zwitterioniques par hydrolyse. Ces polymères peuvent également contenir des groupes perfluoroalkyles latéraux (**3** dans la Figure I-18).

2.2.4.2. Polymères porteurs d'un groupement siloxane hydrolysable

PPG a breveté l'utilisation de nouveaux monomères hydrolysables porteurs d'une chaîne siloxane latérale en tant que liants pour peintures SPC.^{131,132} Des copolymères à blocs à base de méthacrylate de bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle (MATM2) et de méthacrylate de méthyle ont notamment été synthétisés par le procédé RAFT (reversible addition-fragmentation transfer polymerization) (Figure I-20). Ces polymères possèdent une plus faible énergie libre de surface (entre 15 mJ.m⁻² et 25 mJ.m⁻²) comparés aux polymères statistiques équivalents (entre 27 mJ.m⁻² et 37 mJ.m⁻²). De plus, l'énergie de surface ou la mouillabilité décroît dès lors que le pourcentage molaire d'unités MATM2 augmente.^{133,134} Les revêtements formulés avec ou sans biocides (Cu₂O et Sea-NineTM211) ont montré un caractère hydrophile marqué en moins de 2 jours d'immersion en eau de mer artificielle, malgré des énergies de surface similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour les revêtements de type « fouling release » avant immersion. Les revêtements contenant 20% en masse de Cu₂O + 2% en masse de Sea-NineTM211 (taux en Cu₂O deux fois plus faibles que la plupart des peintures commerciales) présentent des efficacités anti-salissures marines intéressantes jusqu'à 12 mois d'immersion en Mer Méditerranée minimum (*in situ*). Les mêmes revêtements contenant 2% en masse d'Econéa + 2% en masse de Sea-NineTM211 présentent des efficacités pendant 6 mois d'immersion.

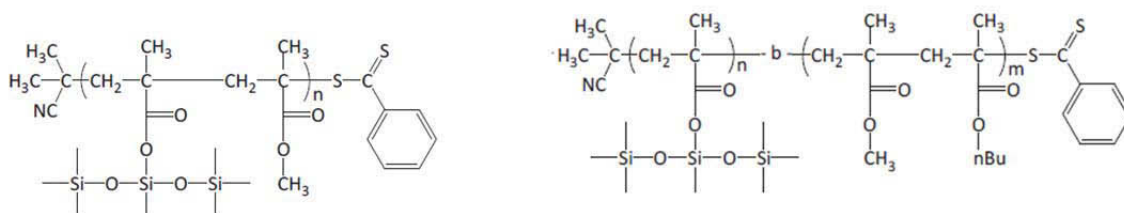


Figure I-20. Structures chimiques de copolymères hydrolysables à base de méthacrylate de bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle MATM2.¹³⁴

3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS

3.1. Propriétés spécifiques des polysiloxanes ou silicones

Le terme « silicone » est proposé par Kipping en 1901 pour décrire de nouveaux composés de formule brute $(-R_2Si-O-)$.¹³⁵ R représente un groupement organique. L'unité de répétition $(-Si-O-)$ est aussi appelée liaison « siloxane » et donc en d'autres termes les polymères correspondants sont appelés polysiloxanes ou silicones. Les groupes organiques liés à un groupe siloxy (par exemple, alkyle, phényle), à leur tour, conduisent à des polymères organo-siloxanes qui combinent les propriétés physiques du squelette siloxane « inorganique » et des groupes « organiques » attachés sur le squelette « inorganique ».

La liaison siloxane, Si-O, est relativement longue (1,64 Å), partiellement ionique, avec des propriétés proches d'une double liaison. Son caractère ionique partiel est une conséquence directe de la grande différence d'électronégativité entre les atomes de silicium et d'oxygène, qui, selon Pauling, est respectivement de 1,8 et 3,5.¹³⁶ Ce caractère ionique varie de 37% à 51%.¹³⁶ Le caractère partiel de double liaison résulte de la superposition partielle des orbitales 3d vacantes et de faible énergie du silicium avec les orbitales p de l'oxygène. La différence relativement importante de la taille de ces atomes facilite le transfert du doublet non-liant de l'oxygène vers le silicium. Par conséquent, une liaison $d\pi-p\pi$ est formée en plus de la liaison σ entre les deux atomes.¹³⁷ Ces propriétés fondamentales de la liaison siloxane déterminent directement certaines des propriétés les plus caractéristiques de polysiloxanes. Le caractère partiel ionique et de double liaison de la liaison siloxane gouverne son énergie de dissociation, qui est de $108 \text{ kcal.mol}^{-1}$,¹³⁸ et donc son comportement dans les transformations chimiques et lors d'une exposition à la chaleur. La flexibilité exceptionnelle des polysiloxanes provient des caractéristiques structurales suivantes^{138,139} : i) la longueur de la liaison Si-O (1,64 Å) dans la chaîne principale et la longueur de la liaison Si-C (1,87 Å - 1,9 Å¹³⁹) dans la chaîne latérale et ii) l'alternance de l'angle de liaison Si-O-Si (140° - 150° ¹⁴⁰) et O-Si-O (102° - 112° ¹⁴⁰) au long de la chaîne principale. La longueur de la liaison Si-O augmente la distance spatiale entre les substituants adjacents dans les polysiloxanes, qui, à son tour contribue à la faible énergie de rotation du squelette. L'effet est particulièrement important pour les groupes latéraux qui sont relativement gros et encombrants tels que les groupes méthyle et phényle. Cette liberté de rotation mène à une flexibilité unique des macromolécules et permet de maximiser l'activité surfacique. Par exemple, si le PDMS est déposé sur une surface polaire, les squelettes $-Si-O-$ qui ont l'énergie de surface élevée s'alignent à la surface du substrat alors que les groupements méthyles possédant une énergie de surface faible vont au contact de l'air (Figure I-21).

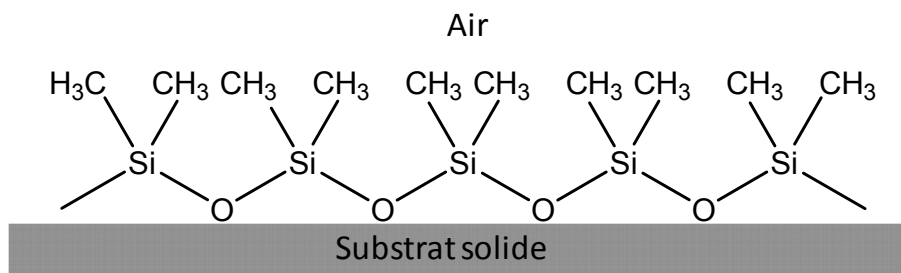


Figure I-21. Orientation d'une macromolécule de poly(diméthylsiloxane) sur une surface polaire.

En raison du compactage des groupes méthyles à la surface, la tension de surface des PDMSs est très faible de 20 dynes.cm^{-1} . Cette faible tension de surface permet aux liquides PDMS de s'étaler facilement sur des surfaces. La force d'interaction intra/intermoléculaire faible entre les macromolécules linéaires permet de synthétiser des polymères à haute masse molaire mais de faible viscosité.

Le PDMS affiche également une combinaison intéressante de propriétés physiques telles qu'une faible T_g (-120°C), une grande perméabilité aux gaz, une faible constante diélectrique, un très faible paramètre de solubilité de $15,5 (\text{J.cm}^{-3})^{1/2}$,¹⁴¹⁻¹⁴³ un large volume molaire ($75,5 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$),¹⁴⁴ une excellente stabilité thermique¹⁴⁵ et une excellente biocompatibilité.¹⁴⁶ Grâce à l'ensemble de ces avantages, le PDMS devient le silicone le plus répandu. La capacité à cristalliser partiellement du PDMS (à environ -80°C) pour des hautes masses molaires ($M_n > 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) peut cependant influencer sa flexibilité à très basses températures. L'inconvénient principal des polysiloxanes est leur sensibilité à l'hydrolyse sous des conditions acides et basiques.

3.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS

Un copolymère à bloc est constitué de blocs différents de type homopolymères reliés entre eux par une liaison covalente. Les copolymères à blocs possèdent toutes les propriétés des homopolymères dont ils sont composés, et satisfont ainsi au mieux les demandes dans diverses applications. De plus, cette combinaison d'homopolymères crée dans certains cas de nouvelles structures organisées et hiérarchisées par auto-assemblage, et permet le développement de polymères sensibles aux variations de pH et de température, etc. Le PDMS a des propriétés uniques comme abordées précédemment, mais aussi des inconvénients comme de mauvaises propriétés mécaniques même pour des masses molaires très élevées de $500000 \text{ g.mol}^{-1}$.¹⁴¹ La principale motivation pour préparer des copolymères à base de PDMS est de combiner l'intégrité mécanique et la résistance des polymères organiques avec les propriétés volumiques et surfaciques intéressantes du PDMS. C'est la raison pour laquelle beaucoup de copolymères à blocs à base de PDMS ont été synthétisés et étudiés. Pouget et al. ont fait une excellente synthèse sur les copolymères à blocs à

base de PDMS dans leur revue.¹⁴⁵ Une autre revue sur les copolymères contenant des polysiloxanes vient d'être publiée par Yilgör.¹⁴⁷ Les méthodes utilisées pour la synthèse de ces copolymères sont :

- 1) la polymérisation anionique,
- 2) la polymérisation par les nitroxydes (NMP),
- 3) la polymérisation par transfert d'atome (ATRP),
- 4) et la polymérisation par addition-fragmentation réversible (RAFT).

Cette partie présente brièvement les méthodes principales utilisées pour synthétiser ces copolymères et détaille plus particulièrement la méthode de polymérisation RAFT.

3.2.1. Polymérisation anionique

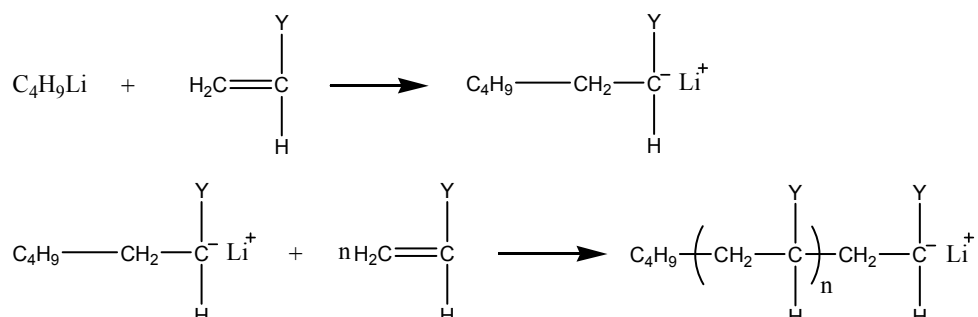
3.2.1.1. Caractéristiques principales

La polymérisation anionique procède via des sites organométalliques, carbanions (ou oxanions) avec des contre-ions métalliques (Schéma I-4). Les carbanions sont des nucléophiles, par conséquent, les monomères qui peuvent être polymérisés par polymérisation anionique sont ceux qui portent un substituant électroattracteur sur la double liaison polymérisable ou des monomères cycliques de type D_3 . L'amorçage de la polymérisation est réalisé par des composés organométalliques de faibles masses molaires. Une large variété d'amorceurs a été utilisée jusqu'à présent pour produire des polymères dits vivants. Parmi eux, les plus largement utilisés sont les organolithiens. L'exigence principale pour l'emploi d'un composé organométallique comme un amorceur anionique est sa réaction rapide avec le monomère, avec une vitesse supérieure à celle de l'étape de propagation. Cela conduit à la formation de polymères avec des distributions de masses molaires étroites, car tous les sites actifs de la polymérisation du monomère se propagent presque en même temps. La propagation procède par attaque nucléophile d'un site carbanionique sur une molécule de monomère avec transfert du premier centre actif anionique.¹⁴⁸ La polymérisation anionique de D_3 est généralement effectuée dans le solvant THF, en raison de sa capacité de solvation des paires d'ions aux extrémités de la chaîne en croissance.¹⁴⁹

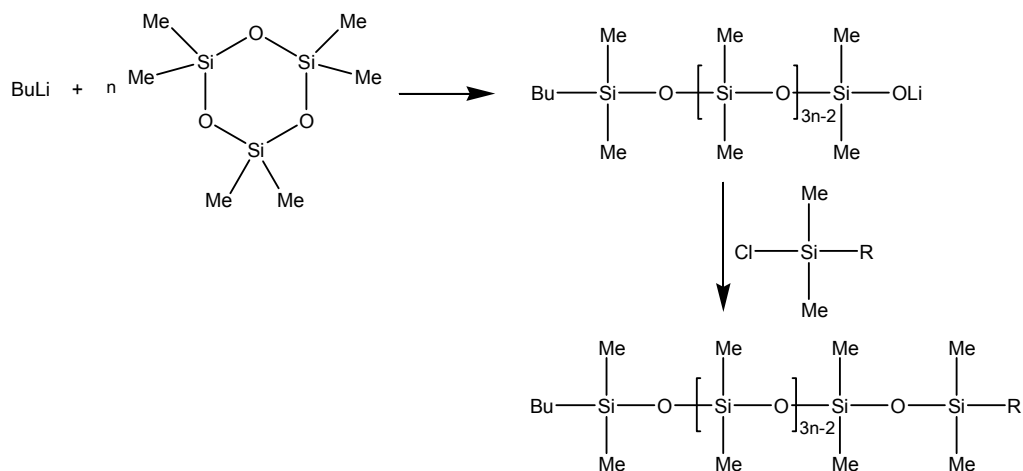
La terminaison a lieu par transfert d'un fragment positif, généralement un proton, du solvant ou d'un agent de transfert, bien que d'autres modes de terminaison soient également connus. De nombreuses polymérisations anioniques sont des polymérisations vivantes lorsque les composants réactionnels sont choisis de manière appropriée.

Les conditions les plus importantes qui doivent être remplies afin de synthétiser des copolymères à blocs bien à microstructure définie sont :

- i) le carbanion formé du premier monomère A doit être capable d'amorcer la polymérisation du second monomère B. C'est-à-dire que le carbanion formé du premier monomère doit être plus nucléophile que celui formé à partir du second monomère,
- ii) l'amorçage de la polymérisation du second monomère B par l'anion dérivé du premier monomère doit être supérieure à la vitesse de propagation du monomère B. Ceci garantit une distribution des masses molaires étroite pour le bloc B et l'absence d'homopolymère A dans le copolymère à bloc final qui peut résulter d'un amorçage incomplet,
- iii) et, la pureté du second monomère B doit être élevée. Sinon, la terminaison partielle des anions vivants A peut avoir lieu, conduisant à la présence d'homopolymère A dans le produit final.



(a)



(b)

Schéma I-4. Synthèse des PDMS par (a) voie anionique de monomères vinyliques et (b) par polymérisation par ouverture de cycle de D₃ amorcée par le butyllithium.

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- la polymérisation anionique est applicable à une large gamme de monomères,
- et, des copolymères à blocs peuvent être préparés.

Les limitations de cette méthode sont :

- la pureté des composés utilisés doit être élevée,
- et, il est difficile de trouver des conditions optimales de polymérisation.

3.2.1.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS par polymérisation anionique

De nombreux articles décrivent la synthèse de copolymères entre le diméthylsiloxane et le styrène (St),^{150–152} et ses dérivés,^{153,154} le butadiène,^{155,156} le [1]diméthylsilane de ferrocène,¹⁵⁷ le 2(4)-vinylpyridine,¹⁵⁸ le ϵ -caprolactame,¹⁵⁹ le laurylcaprolactame,¹⁶⁰ le diphénylsiloxane,¹⁶¹ le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinylcyclotétrasiloxane,^{162,163} le 1,3,5-triméthyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane¹⁶², et le vinyltriméthylsilane.^{164,165} Les types de copolymères synthétisés sont des copolymères diblocs AB,^{150,151,153–155,162,163} triblocs ABA,^{152,153,156,159–161,166,167} ABC,^{151,166} et multiblocs.¹⁵⁷ La plupart de copolymères à blocs est synthétisée par polymérisation séquentielle des monomères.^{150,151,153–156,161} Une autre approche est également utilisée pour la synthèse de copolymères triblocs par couplage entre deux copolymères diblocs préalablement synthétisés par polymérisation anionique et portant un site réactif en bout de chaîne ((A)_n(B)_mX, (C)_q(B)_pY). Les copolymères triblocs ABA (si A et C sont identiques) ou ABC seront obtenus par combinaison (couplage) de deux copolymères diblocs en présence ou absence d'agent de couplage (Schéma I-5).^{166,167}



Schéma I-5. Principe de couplage de deux copolymères diblocs pour obtenir un copolymère triblocs.

Les copolymères à blocs peuvent être synthétisés par fonctionnalisation du premier bloc commercial pour obtenir un macro-amorceur, suivi de l'ajout séquentiel des autres monomères.¹⁶⁰

Les copolymères triblocs à base de styrène et de diméthylsiloxane PDMS-*bloc*-PS-*bloc*-PDMS ont été synthétisés par polymérisation anionique du styrène et du D₃ ou du D₄, dans des solutions de toluène/THF en présence de lithium ou de sodium de biphenyle comme amorceur.¹⁵² Bellas et al. ont synthétisé un copolymère tribloc PS-*bloc*-PDMS-*bloc*-PS par une autre approche¹⁶⁶ décrite sur le Schéma I-6.

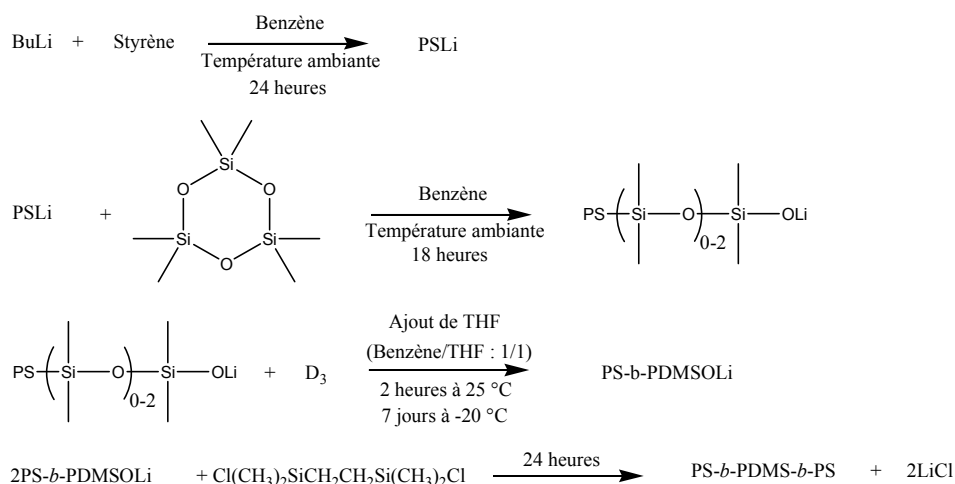


Schéma I-6. Synthèse d'un copolymère tribloc.¹⁶⁶

Ninago et al.¹⁵⁰ ont synthétisé des copolymères diblocs polystyrène-*bloc*-poly(diméthylsiloxane) (PS-*bloc*-PDMS) en utilisant le butyllithium comme amorceur (Tableau I-5). Ces mêmes auteurs ont montré l'obtention de morphologies lamellaires ou cylindriques lorsque 55% ou 21% de PDMS étaient respectivement utilisés.

Tableau I-5. Caractéristiques des copolymères synthétisés par Ninago et al.¹⁵⁰

Echantillon	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p	Fraction molaire de PDMS	Fraction massique de PDMS
ES1	15200	1,04	0,032	0,022
ES2	35200	1,34	0,103	0,076
ES3	18000	1,09	0,275	0,212
ES4	15600	1,09	0,430	0,349
ES5	29700	1,07	0,625	0,540

3.2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

3.2.2.1. Caractéristiques principales

Comme présenté sur le Schéma I-7, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes suit un mécanisme de dissociation-combinaison. Dans ce schéma, une molécule dormante avec un groupement nitroxyde en bout de chaîne est dissociée en deux radicaux, le radical P_n^\bullet qui réagit avec le monomère pour former finalement la chaîne polymère et le radical nitroxyde qui joue le rôle de piège à radicaux. Le radical nitroxyde est assez stable pour se combiner avec le radical P_n^\bullet . La cinétique de polymérisation est donc régulée par la constante d'équilibre de la réaction d'activation-désactivation et par l'effet persistant des radicaux.¹⁶⁸

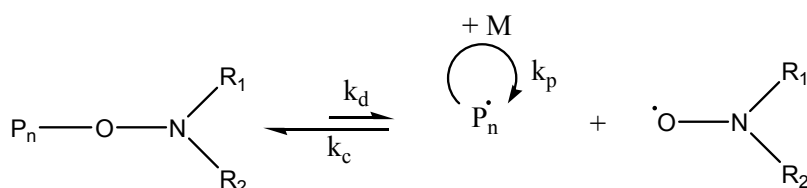


Schéma I-7. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

Les amorceurs bimoléculaires ou unimoléculaires peuvent être utilisés dans le procédé NMP.^{169,170} L'amorçage bimoléculaire nécessite la combinaison d'un amorceur de la polymérisation radicalaire conventionnelle (par exemple, le peroxyde de benzoyle (BPO) et le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)) avec un nitroxyde (par exemple, 2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy (TEMPO)).¹⁷¹ La limitation de ce système est que la structure et la concentration de l'espèce amorçante sont mal définies. En revanche, la thermolyse d'un amorceur unimoléculaire bien défini, généralement un nitroxyde alkylés ou alcoxyamine, libère en même temps le radical amorçant et le

nitroxyde au rapport molaire 1/1. Par conséquent, l'efficacité d'amorçage est proche de l'unité, et la structure des extrémités de chaîne est bien définie avec un fragment l'alcoxyamine étant attaché à un bout de chaîne et le nitroxyde à l'autre bout de chaîne.¹⁷²

La NMP est préférable à la polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP) pour les systèmes où le monomère à polymériser peut réagir avec le catalyseur métallique (par exemple les monomères porteurs d'une fonction acide carboxylique) ou lorsque les polymères préparés ne doivent présenter aucune contamination par des traces de métaux. En contraste avec la polymérisation RAFT, les polymères synthétisés par NMP ne contiennent pas de soufre.

Les trois limitations principales de la NMP¹⁷³ sont : i) la réaction nécessite des températures élevées et des temps longs, ii) la difficulté de contrôler facilement la polymérisation de monomères méthacrylates en raison de réactions secondaires et/ou de la recombinaison lente du nitroxyde avec le radical polymère, iii) et, les difficultés de synthèse du nitroxyde et de l'alcoxyamine. De plus, il y a des réactions secondaires sous certaines conditions qui peuvent être problématiques, y compris le clivage du lien alcoxyamine N–O, plutôt que le clivage désiré NO–C,^{174,175} le transfert au solvant,¹⁷⁶ la décomposition improductive de nitroxydes.¹⁷⁷

Plusieurs études ont été menées pour surmonter ces limitations. Par exemple, de nouvelles approches ont été proposées pour l'amélioration du rendement de la synthèse d'alcoxyamines,^{178,179} d'autres nitroxydes ont été développés avec des liaisons C–O plus labiles pour élargir la gamme de monomères polymérisables comme le *N-tert*-butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde (SG-1), le 2,2,5-tri-méthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO) ou le *N-tert*-butyl-(1-*tert*-butyl-2-éthylsulfinyl)propyl nitroxyde (BESN).^{170,172}

3.2.2.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS par polymérisation par les nitroxydes

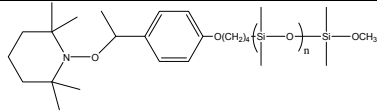
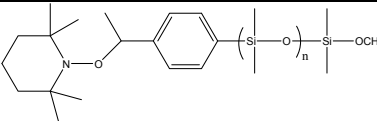
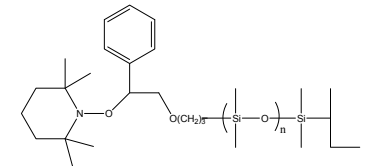
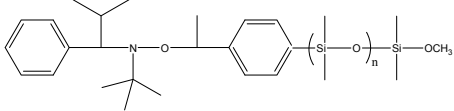
Une des motivations principales pour le développement des méthodes radicalaires par désactivation réversible est leur potentiel pour la préparation de copolymères à blocs. Cependant, peu d'études sur la synthèse de copolymères à base de PDMS par la NMP ont été rapportées. Selon une revue récente de Pouget et al.,¹⁴⁵ le styrène est le monomère le plus largement étudié pour la NMP en présence d'une alcoxyamine à base de PDMS.^{178,180,181} Le Tableau I-7 présente les macro-alcoxyamines à partir de PDMS utilisés en NMP. Par exemple, le styrène, l'isoprène (I) ou l'acrylate de méthyle (MA) ont été polymérisés en présence de la macro-alcoxyamine à 120°C (Entrée 4, Tableau I-7).¹⁸¹ Les valeurs de l'indice de polymolécularité (*I_p*) pour les trois copolymères diblocs sont inférieures à 1,2. L'évolution linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion a été démontrée pour la polymérisation du styrène et de l'acrylate de méthyle. Le PDMS-*bloc*-PI et le

PDMS-*bloc*-PMA ont été ensuite utilisés comme macro-amorceurs pour polymériser en masse le styrène. Les valeurs de Ip des copolymères triblocs ABC obtenus sont restées inférieures à 1,4 (Tableau I-6).

Tableau I-6. Masse molaire moyenne en nombre et indice de polymolécularité des copolymères à blocs à base de PDMS.¹⁸¹

Copolymère	M_n (g.mol⁻¹) (RMN-¹H)	Ip
PDMS- <i>bloc</i> -PMA	15800	1,17
PDMS- <i>bloc</i> -PI	13000	1,15
PDMS- <i>bloc</i> -PMA- <i>bloc</i> -PS	88600	1,39
PDMS- <i>bloc</i> -PI- <i>bloc</i> -PS	51000	1,37

Tableau I-7. Macro-alcoxyamines à base de PDMS utilisés en NMP.

Entrée	Macro-alcoxyamine	Méthode de synthèse	M_n (g.mol ⁻¹)/ Ip du PDMS intermédiaire	Monomère	M_n (g.mol ⁻¹)/ Ip	Ref.
1		Polymérisation anionique de D ₃	8200/1,12	Styrène	35400/1,27 (42% de conversion)	180
2		Polymérisation anionique de D ₃	7600/1,33	Styrène	35100/(1,8) (21% de conversion)	178
3		Hydrosilylation	4100/1,22	Styrène	9400/1,29 11900/1,27 20300/1,35 (94% de conversion)	182
4		Polymérisation anionique de D ₃	4000/1,09	Styrène Isoprène Acrylate de méthyle	13000 - 88600/ < 1,4	181

3.2.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

3.2.3.1. Caractéristiques principales

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) est un autre procédé de polymérisation radicalaire par désactivation réversible reposant sur le même concept de désactivation/activation que la NMP, mais en ATRP l'activation est un processus bimoléculaire. Dans le mécanisme de transfert d'atome, la chaîne polymère dormante est convertie en forme activée grâce à un catalyseur. Cette méthode a été découverte indépendamment, en 1995, par les équipes de Sawamoto¹⁸³ et de Matyjaszewski.^{184,185} Le Schéma I-8 présente le principe général du procédé ATRP.

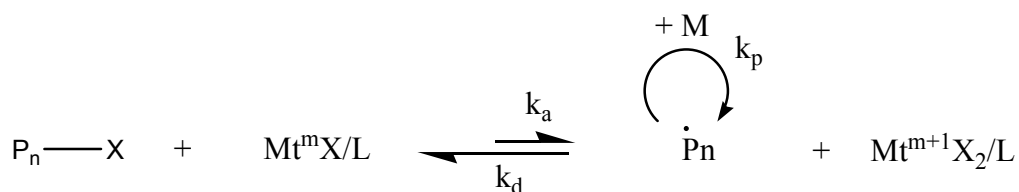


Schéma I-8. Principe général du procédé ATRP.

Cette méthode nécessite un monomère, un amorceur avec un atome d'halogène transférable (souvent un halogénure d'alkyle), et un catalyseur (composé d'un métal de transition avec un ligand quelconque approprié). Parfois, un additif est utilisé. Pour favoriser la réaction, d'autres facteurs, comme le solvant et la température, doivent également être pris en considération.¹⁸⁶ Les catalyseurs pour l'ATRP sont des complexes de métaux de transition comme Cu, Ru, Fe, Ni, Mo, Os, etc.¹⁸⁷ Parmi ces métaux, Cu a été particulièrement utilisé. Les températures de polymérisation utilisées en ATRP peuvent varier de l'ambiante jusqu'à 130°C, voire 150°C. Les réactions en masse, en solution (phases organique et aqueuse), et même en phase gazeuse et sur des surfaces solides sont possibles.

Le contrôle des chaînes polymères en ATRP est assuré par un équilibre dynamique entre les radicaux propageants et les espèces dormantes. Plus la concentration en espèces actives est faible, meilleur est le contrôle et la proportion de la terminaison irréversible est plus faible. La terminaison irréversible se produit par combinaison ou dismutation comme dans la polymérisation radicalaire conventionnelle.

Il y a deux voies pour atteindre cet équilibre dynamique. Dans la première, appelé l'ATRP directe, le catalyseur avec le métal de transition dans son état d'oxydation bas (Mt^m/L) réagit réversiblement avec l'amorceur R-X pour former un complexe de métal de transition dans son état d'oxydation haut ($X-Mt^{m+1}/L$) et un radical $R\cdot$. Ce radical se propage par l'ajout de monomères, et est rapidement désactivé par réaction avec le complexe de métal de transition dans son état d'oxydation

haut ($X-Mt^{m+1}/L$). Ensuite, cette séquence se répète.^{185,188} Dans la deuxième voie, appelé l'ATRP inverse, le complexe de métal de transition est introduit dans son état d'oxydation haut, $X-Mt^{m+1}/L$, et est ensuite converti en catalyseur Mt^m/L par réaction avec le radical créé à partir d'un amorceur radicalaire conventionnel.¹⁸⁴ Ce développement a permis de réaliser des polymérisations avec des complexes stables à l'état oxydé mais plus réactifs, qui sont réduits vers leur forme active *in situ*. Mais avec cette voie, des copolymères à blocs ne peuvent pas être formés.¹⁸⁷

Une variété de monomères a été polymérisée avec succès en utilisant l'ATRP. Les monomères typiques comprennent les styrènes, les (méth)acrylates d'alkyle, les (méth)acrylamides, et l'acrylonitrile. La polymérisation par ouverture de cycle du méthyl bicyclobutane-1-carboxylate a également été réussie.¹⁸⁹ Cependant, les monomères comme l'acide acrylique ou l'acrylamide ou des monomères réputés difficiles comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle perturbent l'activité du catalyseur et limitent donc leur polymérisation par ce procédé.

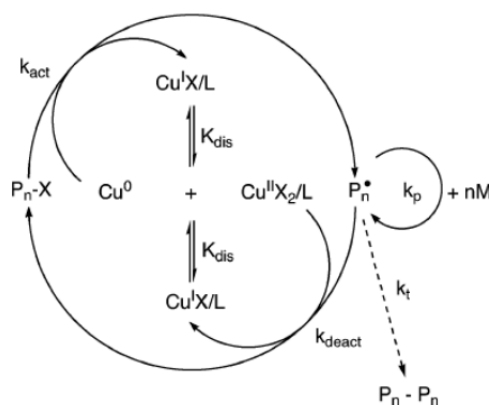


Schéma I-9. Mécanisme de la SET-LRP.¹⁹⁰

Une nouvelle technique, appelée la SET-LRP (pour Single Electron-Transfer-Living Radical Polymerization) a récemment été développée, basée sur l'utilisation de Cu^0 sous forme de poudre ou de fil métallique.^{190–193} Cette technique permet de synthétiser plus rapidement des polymères avec des masses molaires élevées (de l'ordre du million) tels que le poly(acrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(chlorure de vinyle).¹⁹⁰ Le mécanisme de cette méthode est présenté sur le Schéma I-9. L'étape d'amorçage a lieu par le transfert d'un électron de Cu^0 à un accepteur d'électrons tel que l'halogénure d'alkyle. Par la suite, le Cu^I produit dans cette étape se décompose instantanément en espèces Cu^{II} pour le processus de désactivation réversible des chaînes en croissance et en Cu^0 pour le processus d'activation. La présence de ligands tels que la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me_6 -TREN), la tris(2-aminoéthyl)amine (TREN) ou le polyéthylèneimine (PEI) facilite la dismutation des espèces Cu^I . Pour l'établissement de l'équilibre entre chaînes actives et dormantes, des solvants spécifiques doivent être utilisés afin de favoriser la dismutation des complexes Cu^I -ligand tels que le diméthylsulfoxyde, les alcools et l'eau. Ce procédé peut notamment être utilisé à température ambiante^{192–195} ou en présence d'air.^{196,197} Plus

particulièrement, une étude récente rapporte un bon contrôle de la polymérisation du *N*-isopropylacrylamide dans une gamme de bières, vin, cidres et spiritueux utilisant la SET-LRP.¹⁹⁸ Les résultats démontrent la nature robuste de la SET-LRP dans le milieu aqueux, soulignant sa capacité à fonctionner efficacement dans un large environnement chimique complexe.

Les avantages principaux de l'ATRP sont :

- la plupart des amorceurs sont disponibles commercialement,
- une large gamme de monomères peut être polymérisée,
- les bouts de chaînes peuvent facilement être fonctionnalisés,
- et, une large gamme de température peut être utilisée.

Les limitations de l'ATRP sont :

- les monomères porteurs d'un groupement acide carboxylique non protégé ne sont pas tolérés dans l'ATRP car ils réagissent avec le catalyseur. D'autres monomères ne peuvent être polymérisés par ce procédé, car le radical formé n'est pas suffisamment stabilisé, ce qui est le cas pour les monomères tels que l'acétate de vinyle et d'alcènes halogénés,
- et, il est généralement nécessaire de purifier les polymères synthétisés pour retirer le complexe de métal de transition. Récemment, les systèmes catalytiques supportés ont été développés pour surmonter cet inconvénient.^{199–202}

3.2.3.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS synthétisés par polymérisation par transfert d'atome

La synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS par l'ATRP est effectuée en deux étapes. La première étape est la synthèse du macro-amorceur à base de PDMS. Le Tableau I-8 présente les macro-amorceurs utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs. La deuxième étape est la polymérisation des monomères en présence du macro-amorceur.

Tableau I-8. Macro-amorceurs à base de PDMS utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs par polymérisation ATRP.

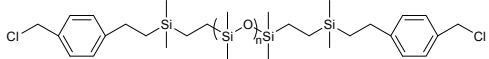
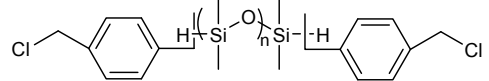
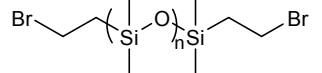
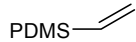
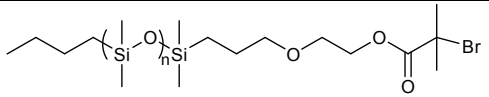
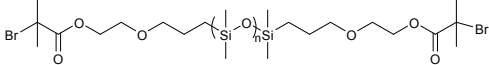
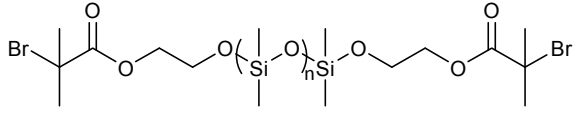
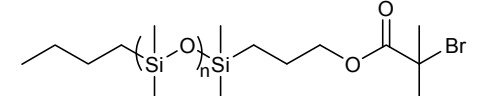
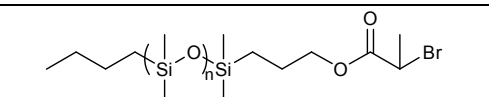
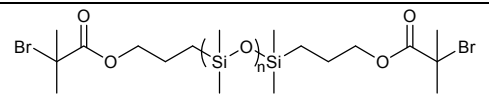
Entrée	Macro-amorceur	Méthode de synthèse	M_n (g.mol ⁻¹)	Monomère	Catalyseur	Ref.
1		Hydrosilylation	10000	Styrène	CuCl/bpy, CuCl/dNbpy	203
2		Hydrosilylation	580; 5770; 10000	Styrène, MMA, MA	CuCl/bpy, CuCl/dNbpy, CuCl/dnNbpy	203–205
3		PDMS  + HBr	1800 - 10000	Styrène,	CuCl/dNbpy	206,207
4		Estérification	9500	MMA	CuBr/nNppym	208
5		Estérification	2100; 5000; 3000	MMA, DMAEMA	CuBr/nNppym	208,209
6		-Si-Cl + HO-R-Br	8200	BMA	CuCl/dNbpy	210
7		Hydrosilylation	670; 5800; 8800	MMA, OEGMA, Styrène, DMSA, HFBMA	(CuBr/PS8-dMbpy)/ (CuBr ₂ /Me ₆ TREN)	211–214
8		Hydrosilylation	8800	MMA	(CuBr/PS8-dMbpy)/ (CuBr ₂ /Me ₆ TREN)	212
9		Hydrosilylation	8200; 33900	MMA, HEMA	CuBr/dnNbpy	205

Tableau I-8 (continu). Macro-amorceurs à base de PDMS utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs par polymérisation ARTP.

Entrée	Macro-amorceur	Méthode de synthèse	M_n (g.mol ⁻¹)	Monomère	Catalyseur	Ref.
10		Estérification	1000; 5000	MMA, DMAEMA, HFBMA, EMA	CuBr/PMDETA PS-PPh ₃ /NiBr ₂ /PPh ₃ CuBr/nNppym	215–217
11		Estérification	5600 ; 10000 ; 38000	Styrène, MMA, LMA, nBA	CuCl/bpy CuCl/dNbpy	218,219
12		Estérification	5000	MMA	CuCl/PMDETA	220
13		Amidification	1000; 3000; 5000	MMA, BMA, DMAEMA	CuBr/nNppym CuBr/PMDETA	208,221

Les monomères qui ont été très largement polymérisés à partir de macro-amorceurs à base de PDMS sont le styrène (Entrée 1, 2, 3, 11, Tableau I-8), le méthacrylate de méthyle (Entrée 1, 2, 4, 5, 9-13, Tableau I-8) et le méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (DMAEMA) (entrées 5, 10, 13, Tableau I-8). Par exemple, Huan et al.²⁰⁸ ont polymérisé le DMAEMA sur les macro-amorceurs **5**, **13** dans le TAB8 en présence du système catalytique CuBr/N-(n-propyl)-2-pyridylméthanimine, dans le toluène à 90°C. Un meilleur contrôle de la polymérisation a été obtenu avec le macro-amorceur **5**. Duquesne et al.²¹⁶ ont utilisé le macro-amorceur **10** dans le TAB8, et le système catalytique NiBr₂/PPh₃ pour polymériser le DMAEMA dans le toluène à 90°C. Ils ont constaté une grande déviation des degrés de polymérisation expérimentaux par rapport aux degrés de polymérisation théoriques (Figure I-22). Ce phénomène a été expliqué par la capacité de coordination entre le monomère et le catalyseur, qui modifie le potentiel red-ox du métal de transition.

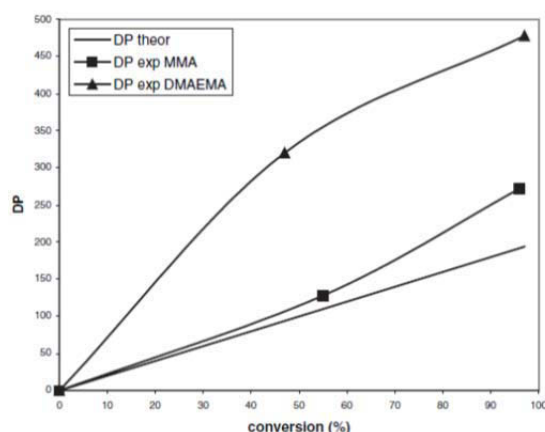


Figure I-22. Évolution des degrés de polymérisation en fonction de la conversion en monomères pour des copolymères PDMS-*bloc*-PMMA et PDMS-*bloc*-PDMAEMA synthétisés par polymérisation ATRP.²¹⁶

3.2.4. Polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT

3.2.4.1. Caractéristiques principales

La polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) a été découverte en 1998.²²² Elle suit un mécanisme de transfert dégénératif des chaînes. Comme le procédé NMP et ATRP, le procédé RAFT est basé sur la polymérisation radicalaire conventionnelle. Pour contrôler la polymérisation, un additif, appelé agent de transfert de chaîne (CTA), est utilisé pour transférer un radical propageant en état dormant et générer à la fois un nouveau radical qui peut amorcer la polymérisation. Le succès du procédé RAFT dépend principalement du CTA utilisé. Les CTAs sont des composés thiocarbonylthio dont la structure générale est présentée dans le Schéma I-10.

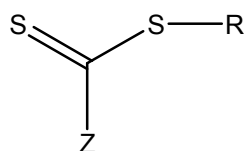


Schéma I-10. Structure générale des CTA utilisés dans le procédé RAFT.

R est un groupement partant, Z est un groupement qui exerce une influence sur la réactivité du groupe thiocarbonyle sur son addition sur des radicaux libres. Selon la structure du groupement Z, les CTAs sont classés en quatre catégories : dithioester (Z = alkyle, aryle), trithiocarbonate (Z = thioalkyle), dithiocarbamate (Z = *N,N'*-dialkylamine), et xanthate (Z = alkoxy). Il existe aussi des composés thiocarbonylthios plus spécifiques tels que les dithioesters phosphoryles,^{223,224} les fluorodithioformates,²²⁵ et des composés thionothio vinyliques.²²⁶ Le Tableau I-9 présente les caractéristiques générales des principaux CTAs. Quand un xanthate est utilisé, le procédé est également connu sous le nom de MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate).²²⁷

Tableau I-9. Structures et caractéristiques des principaux CTAs utilisés dans le procédé RAFT (<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/crp-guide/concepts-and-tools-for-raft-polymerization.html>).

Type de CTA	Structure	Caractéristiques principales
Dithiobenzoates		<ul style="list-style-type: none"> - Constantes de transfert très élevées. - Risque d'hydrolyse. - Peut provoquer un retard de polymérisation pour des concentrations élevées.
Trithiocarbonates		<ul style="list-style-type: none"> - Constantes de transfert élevées. - Plus stable à l'hydrolyse (que dithiobenzoates). - Retard moindre dans la vitesse de polymérisation
Dithiocarbamates		<ul style="list-style-type: none"> - Activité déterminée par les substituants sur N. - Efficace avec des monomères riches en électrons.
Xanthates		<ul style="list-style-type: none"> - Constantes de transfert faibles. - Plus efficaces avec des monomères moins activés. - Plus actifs avec des substituants attracteurs d'électrons.

Le mécanisme global de la polymérisation RAFT est présenté sur le Schéma I-11. Un amorceur de polymérisation radicalaire conventionnelle est employé pour générer thermiquement ou photochimiquement des radicaux R^\bullet . Ces radicaux vont s'additionner sur le monomère pour donner des radicaux propageants (Pn^\bullet) (réaction de propagation). L'addition d'un agent de transfert de chaîne (CTA) sur les radicaux R^\bullet et Pn^\bullet forme ainsi des radicaux intermédiaires ($R\dot{S}R$ et $P\dot{S}R$), qui

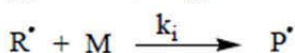
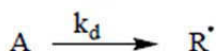
par fragmentation, conduisent soit aux réactifs de départ (SR) soit à la formation d'une chaîne dormante (SP), et à la libération d'un nouveau radical (pré-équilibres, Schéma I-11). La chaîne polymère dormante réagit de la même façon que le CTA et peut s'additionner sur les radicaux propageants en formant un nouveau radical intermédiaire $P\dot{S}P$. Ce radical peut se fragmenter dans les deux sens avec la même probabilité pour redonner les espèces de départ ou pour former une espèce dormante et un radical propageant. En effet, la longueur des chaînes polymères fixées des deux côtés du radical $P\dot{S}P$ (P_n et P_m) n'influence pas la probabilité de fragmentation, sauf si l'un des deux est trop court. La force motrice pour l'étape de fragmentation de l'intermédiaire radicalaire vient de la facilité de clivage de la liaison R-S faible et/ou de la formation d'une forte liaison C=S dans le composé intermédiaire. Enfin, des réactions conventionnelles de terminaison et/ou des réactions de terminaison croisées entre le radical intermédiaire et le radical propageant peuvent avoir lieu. Dans ce dernier cas, des composés à trois ou quatre branches peuvent être formés.

Une période d'inhibition (ou induction) peut être observée dans la phase initiale de la polymérisation avec virtuellement pas d'activité de polymérisation. Elle est due à une faible vitesse de réamorçage du radical partant du CTA.

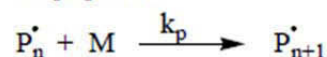
La concentration en radicaux n'est normalement pas perturbée par la présence des CTAs. Ainsi, en théorie, la vitesse de polymérisation n'est pas affectée par le procédé RAFT.²²⁸ Toutefois, un retard dans la vitesse de polymérisation peut être observé. Le phénomène de retard dans la vitesse de polymérisation correspond à une vitesse de polymérisation plus lente en comparaison avec un système de polymérisation conventionnelle. Le retard a été observé lorsque des concentrations élevées de CTA sont utilisées ou lors d'un choix inapproprié du CTA.²²⁹ Ce phénomène a une relation soit avec une fragmentation lente de l'intermédiaire radicalaire soit avec la terminaison de l'intermédiaire radicalaire.^{230,231}

Quand une polymérisation RAFT a lieu avec un agent RAFT polymère (macro-CTA), les réactions de pré-équilibre n'ont pas lieu et la période d'induction n'est pas observée alors que le retard a toujours lieu.²³²

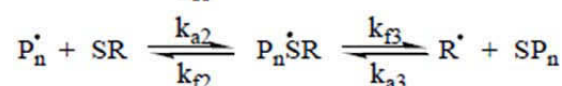
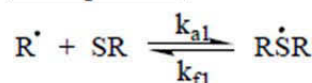
Amorçage



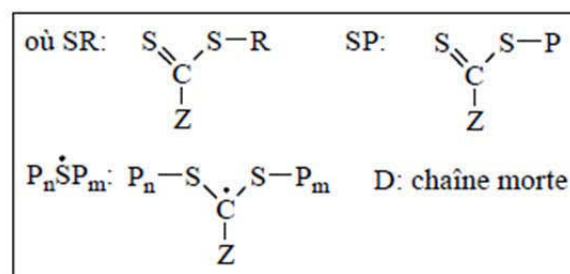
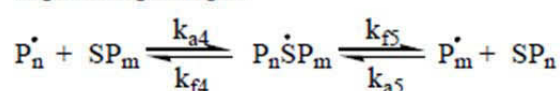
Propagation



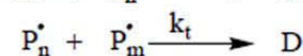
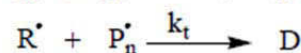
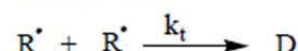
Pré-équilibres



Equilibre principal



Terminaison



Terminaison croisée

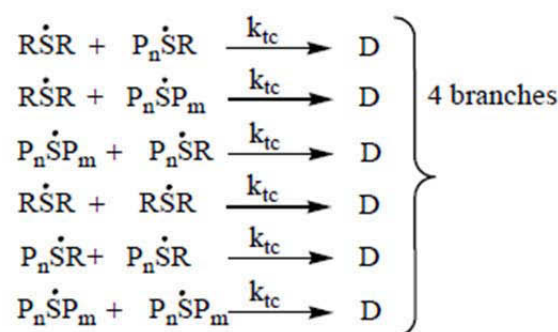
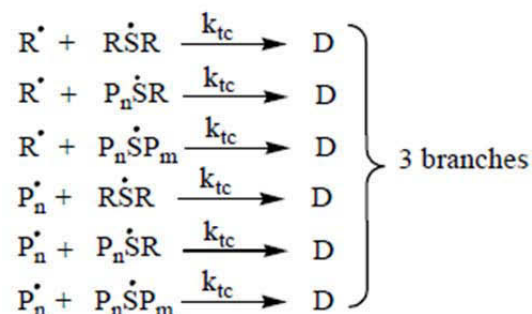


Schéma I-11. Mécanisme du procédé RAFT/MADIX, avec k_d la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur; k_i la constante de vitesse d'amorçage; k_p la constante de vitesse de propagation; k_{ai} la constante de vitesse d'addition; k_{fi} la constante de vitesse de fragmentation des radicaux intermédiaires; k_t la constante de vitesse de terminaison conventionnelle; et k_{tc} la constante de vitesse de terminaison croisée.²³³

Pour obtenir un contrôle de la masse molaire et de la distribution des masses molaires, il est important que toutes les chaînes commencent leur croissance en même temps, c'est-à-dire au début de la réaction. Donc, la transformation du CTA en espèces dormantes dans les réactions des prééquilibres doit être rapide. Plus l'agent de transfert est rapidement consommé, moins de chaînes mortes sont formées par terminaison irréversible et donc une distribution étroite peut être obtenue. Pour cela, l'addition de l'agent de transfert doit être rapide et le groupement R de l'espèce intermédiaire $P\dot{S}R$ doit être un bon groupe partant par rapport aux chaînes de polymère P. Autrement dit, la constante de transfert (C_{tr}) de l'agent de transfert utilisé doit être élevée (Müller et al.²³⁴ (Figure I-23). Les évolutions de la masse molaire moyenne en nombre M_n avec le taux de conversion en monomères convergent toutes vers la valeur finale attendue.²³⁵ Nous pouvons observer, que plus la constante de transfert est faible, plus la masse molaire moyenne en nombre ou le degré de polymérisation moyen en nombre est éloigné de zéro, à faible taux de conversion, et plus

la courbe s'éloigne de la droite « théorique ». Ce phénomène, observé pour les CTAs possédant une faible constante de transfert, est nommé « retard au contrôle ». A très faibles taux de conversion du monomère, la décomposition de l'amorceur génère des radicaux propageants qui réagissent sur le CTA en donnant des chaînes polymères dormantes. Si la constante de transfert est faible, la concentration des chaînes transférées est faible par rapport à la concentration des chaînes amorcées par l'AIBN. Par conséquent, la masse molaire du polymère est gouvernée par un processus mal contrôlé conduisant à une masse molaire supérieure à celle attendue.

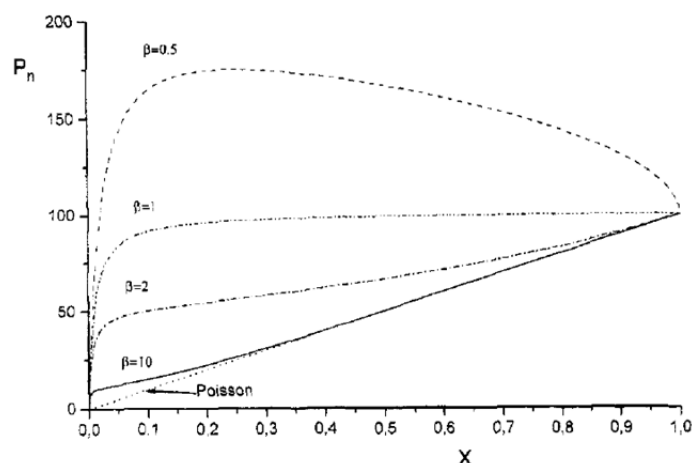


Figure I-23. Effet de la valeur de la constante de transfert sur l'évolution du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) en fonction du taux de conversion en monomères X . $\beta = C_{tr}$: constante de transfert; Simulations de Müller et al.²³⁴ pour un système de polymérisation vivante du MMA; $DP_n^{th} = 100$. Applicable aux procédés RAFT/MADIX.

Les simulations de Müller et al.²³⁴ pour les systèmes de polymérisation vivante ont montré que l'indice de polymolécularité augmente rapidement avec le taux de conversion pour des $C_{tr} < 1$ (Figure I-24). Une valeur proche de 2,0 est observée pour $C_{tr} = 1$. Quand $C_{tr} > 1$, l'indice de polymolécularité diminue avec le taux de conversion.

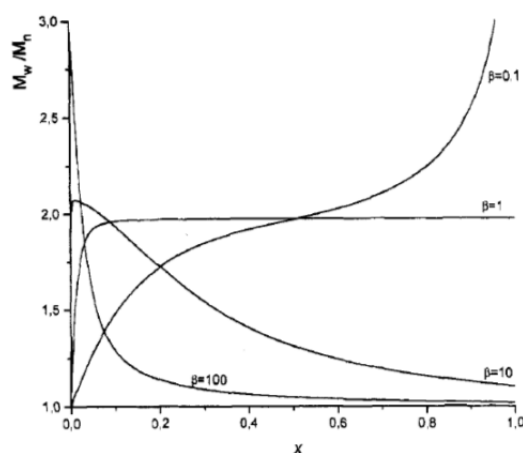


Figure I-24. Effet de la valeur de la constante de transfert sur l'évolution de l'indice de polymolécularité ($M_w/M_n = I_p$) en fonction du taux de conversion en monomères X . $\beta = C_{tr}$: constante de transfert. Simulations de Müller et al.²³⁴ pour un système de polymérisation vivante du MMA ; $DP_n^{th} = 100$. Applicable aux procédés RAFT/MADIX

La masse molaire moyenne en nombre théorique d'un polymère peut être calculée grâce à l'équation Eq. I-1 en considérant que chaque chaîne polymère possède un CTA en bout de chaîne.

$$M_n^{th} = \frac{[M]_0 \times M_{monomère}}{[CTA]_0 + [I]_0(1 - e^{-k_d t})} \times \rho + M_{CTA} \quad \text{Eq. I-1}$$

où M_n^{th} est la masse molaire moyenne en nombre théorique du polymère, $[M]_0$, $[CTA]_0$ et $[I]_0$ sont respectivement les concentrations initiales en monomère, en CTA et en amorceur, $M_{monomère}$ et M_{CTA} sont respectivement les masses molaires du monomère et du CTA. ρ est la conversion, k_d est la constante de la vitesse de dissociation.

La deuxième composante dans le dénominateur représente les chaînes créées par l'amorceur. Si le rapport $[CTA]_0/[I]_0$ est élevé la proportion de chaînes créées par amorceur sera faible, donc elle peut être négligeable.

L'équation Eq. I-1 montre une relation linéaire entre la masse molaire de polymère et la conversion en monomère. Des déviations positives de l'équation indiquent une utilisation incomplète du CTA. Des déviations négatives indiquent que d'autres sources de chaînes polymères sont significatives, dont les chaînes dérivées de l'amorceur radicalaire.²²⁹

Le choix des groupements Z et R dépend fortement de la réactivité du monomère et des conditions de polymérisation. Le groupe R joue le rôle de groupement partant dans l'étape pré-équilibre et devrait favoriser la réaction de fragmentation. Le groupement Z influence la stabilité de l'intermédiaire. Le groupement Z doit être choisi avec soin de manière à ce que la formation de l'intermédiaire soit favorisée, sans créer une espèce persistante.²³⁶

Des indications dans le choix de l'agent RAFT en fonction du monomère à polymériser sont données dans le Schéma I-12.

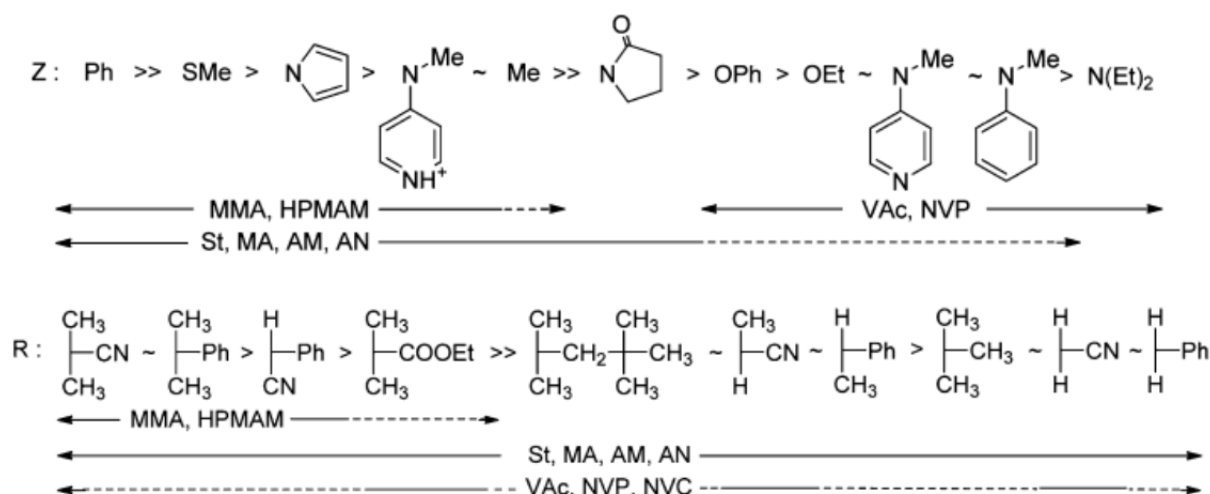


Schéma I-12. Choix de l'agent RAFT (Z-C(=S)S-R) en fonction du monomère à polymériser. Pour Z, les vitesses d'addition et constantes de transfert diminuent et la vitesse de fragmentation augmente de gauche à droite. Pour R, les vitesses de fragmentation diminuent de gauche à droite. Les lignes en pointillés indiquent un contrôle limité (retard, indice de polymolécularité élevé probable).²³⁷

Il y a deux voies de synthèse de copolymères à blocs par le procédé RAFT. La première voie est la fonctionnalisation d'un prépolymère avec un agent RAFT en bout de chaîne pour former un macro-CTA.^{221,238} La deuxième voie est la polymérisation par addition séquentielle de monomères.^{239,240} L'ordre de construction des blocs est important.^{239,241} En polymérisation RAFT, le radical propageant pour le premier bloc formé doit être un bon groupement partant pour le deuxième bloc. Ainsi, pour la synthèse de copolymères à blocs méthacrylate-acrylate ou méthacrylate-styrène, le bloc méthacrylate doit être polymérisé en premier^{239,241,242} car les radicaux propageants situés sur une unité styrène ou acrylate sont de mauvais groupes partants par rapports aux radicaux propageants méthacrylates.

L'utilisation de bis-thiocarbonylthio CTA permet la synthèse directe de copolymères triblocs. Ces bis-CTAs peuvent être connectés par le groupement Z ou R pour former respectivement des polymères ABA (Schéma I-13) ou BAB (Schéma I-14). Les trithiocarbonates sont considérés comme des bis-CTA Z-connectés. Un inconvénient des bis-CTAs Z-connectés est que les réactions qui coupent les groupements « thiocarbonylthio » (hydrolyse, thermolyse) détruisent également la structure du polymère puisque la fonctionnalité thiocarbonylthio est située au centre du polymère.

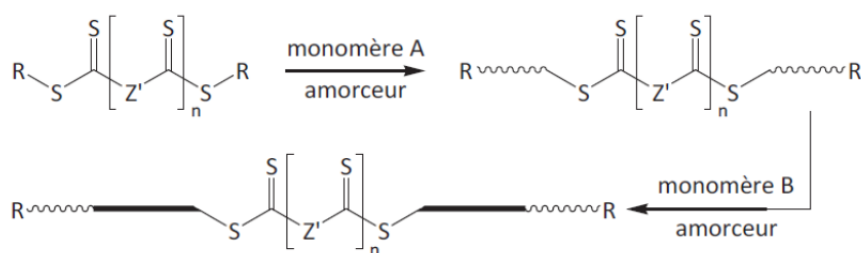


Schéma I-13. Synthèse de copolymères triblocs ABA à partir de trithiocarbonates ($n = 0$) ou de bis-CTAs Z-connectés ($n = 1$).⁵³

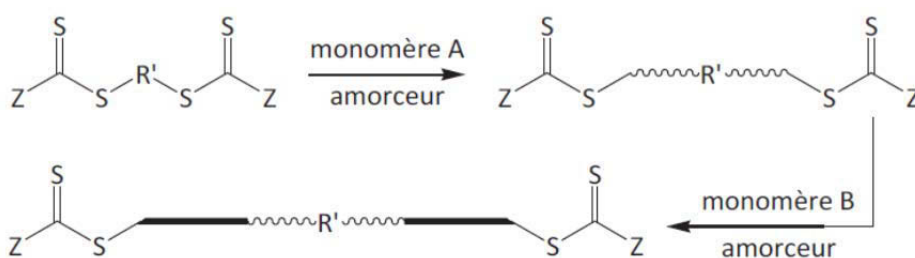


Schéma I-14. Synthèse de copolymères triblocs BAB à partir de bis-CTAs R-connectés.⁵³

Les avantages du procédé RAFT sont :

- la possibilité de contrôler la polymérisation de la plupart des monomères polymérisables en polymérisation radicalaire conventionnelle, y compris les monomères fonctionnels contenant des groupes acide carboxylique, sel d'acide, hydroxyle, ou amino tertiaire,²⁴³⁻²⁴⁵
- la possibilité de réaliser une polymérisation en masse, en solution, en émulsion ou en suspension,²⁴⁶⁻²⁴⁸

- le groupement thiocarbonylthio en bout de chaîne peut être retiré ou transformé pour préparer des polymères fonctionnalisés.^{231,237,249–253}

Les limitations du procédé RAFT sont :

- le coût relativement élevé des CTAs,
- l'odeur et la couleur des polymères synthétisés,
- la stabilité thermique faible du groupement thiocarbonylthio.

3.2.4.2. Synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS par le procédé RAFT

Les copolymères à blocs à base de PDMS ont été synthétisés par polymérisation de divers monomères sur des macro-CTAs à base de PDMS. Le Tableau I-10 résume les conditions opératoires de synthèse des macro-CTAs à base de PDMS par le procédé RAFT. Le Tableau I-11 regroupe les macro-CTAs utilisés pour synthétiser des copolymères à blocs.

Le styrène et ses dérivés (4-méthylstyrène, *tert*-butylstyrène) ont été polymérisés en masse, sans AIBN, avec le macro-CTA **1** dans le Tableau I-11 à 120°C.²⁵⁴ Les polymérisations sont du premier ordre, l'évolution de masse molaire en fonction de la conversion est linéaire. Les vitesses de polymérisation des monomères sont différentes dues à une différence des vitesses d'amorçage thermique du monomère, de propagation, et du rapport $[\text{monomère}]/[\text{radical}]/[\text{CTA}]$. Les valeurs de lp comprises entre 1,1 et 1,2 ont été obtenues. Staisch²⁵⁵ a polymérisé le styrène dans le toluène en présence d'AIBN et du macro-CTA **1** et du macro-CTA **4**, à 85°C et à 100°C. Des copolymères avec des valeurs de lp inférieures à 1,35 ont été obtenus. Il a été constaté que la vitesse de polymérisation utilisant le macro-CTA **1** était plus élevée que celle en présence du macro-CTA **4**. La polymérisation en mini-émulsion du styrène à 75°C a aussi été réalisée en présence du macro-CTA **2**.²⁵⁵ La vitesse de polymérisation était élevée et la réaction était du premier ordre. Guan et al.²⁵⁶ ont utilisé le macro-CTA **3**, un macro-CTA de type xanthate, pour polymériser le styrène dans le toluène en présence d'AIBN à 60°C. La polymérisation du premier ordre a été obtenue avec des valeurs des masses molaires Mn déterminées par la SEC proches de celle calculées par RMN-¹H et des valeurs de lp du produit final de 1,67 pour une valeur de 1,06 pour le macro-CTA initial. Le macro-CTA **3** a également été utilisé pour polymériser le méthacrylate de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyle (HFBMA) dans le toluène à 60°C. Une évolution linéaire des masses molaires du copolymère dibloc en fonction de la conversion a été observée. Les masses molaires déterminées par RMN-¹H et par SEC étaient proches des valeurs attendues, avec des valeurs de lp de l'ordre de 1,7. Cela veut dire que la possibilité de transfert de chaîne de xanthate est faible. Après purification, le copolymère dibloc a été utilisé

comme macro-CTA dans la polymérisation du styrène en présence d'AIBN à 60°C. La valeur de l' l_p du copolymère tribloc final était de 1,86.

Karunakaran et al.²⁵⁷ ont polymérisé le DMAAm sur le macro-CTA **2** dans un mélange toluène/*tert*-butanol à 80°C. Le copolymère tribloc obtenu a ensuite été utilisé comme macro-CTA pour polymériser le HEA dans le *tert*-butanol à 80°C. Les groupements trithiocarbonates en bout de chaîne du copolymère pentabloc ont été éliminés à 80°C dans le THF en présence d'AIBN. Pour réticuler le copolymère, des doubles liaisons polymérisables ont été attachées sur les unités HEA dans le copolymère (Schéma I-15). Finalement, la réticulation a été réalisée à 80°C dans le THF en présence d'AIBN pour obtenir un co-réseau amphiphile. L'incorporation des composés sur le macro-CTA initial a été confirmée par RMN-¹H et SEC.

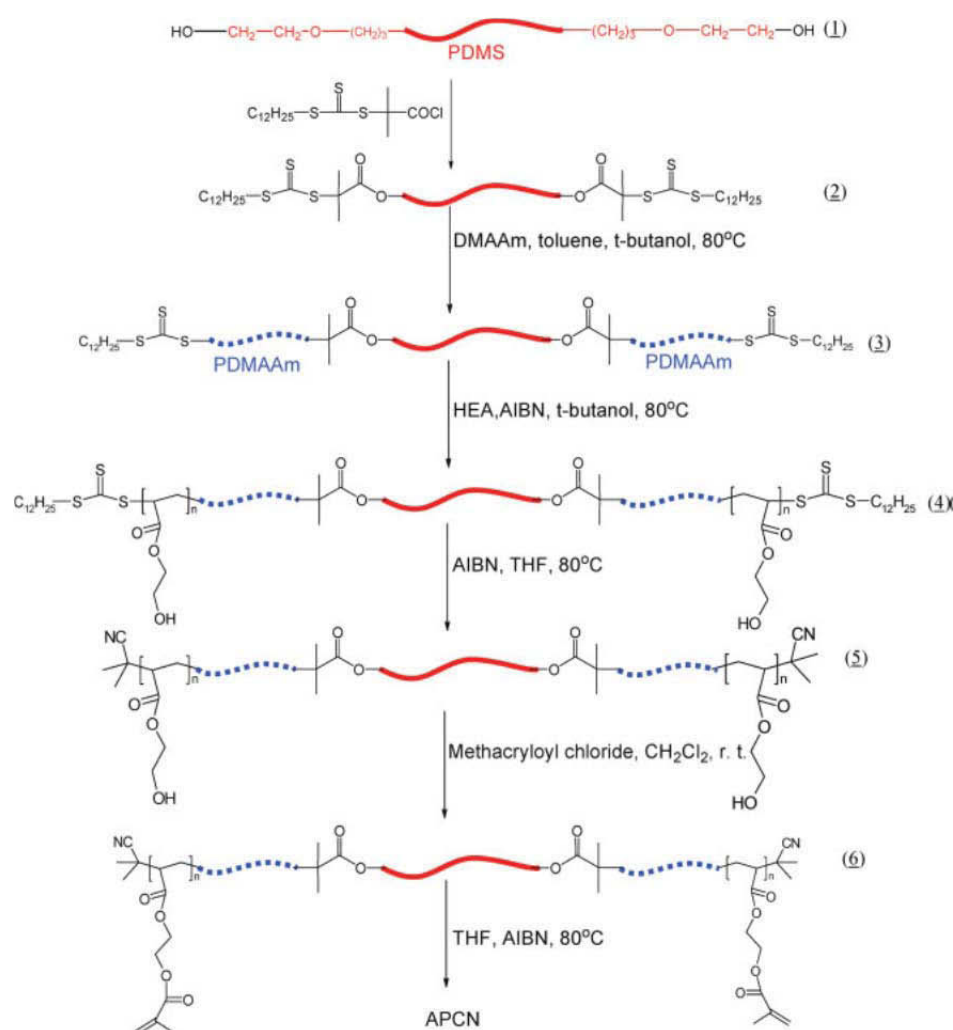


Schéma I-15. Stratégie de synthèse d'un copolymère pentabloc et sa réticulation.²⁵⁷

Le mélange de DMA/BFA a été copolymérisé sur le macro-CTA **5** dans le α,α,α -trifluorotoluène à 60°C pour obtenir un copolymère tribloc ABA²⁵⁸ avec une valeur de l_p inférieure à 1,25.

Tableau I-10. Synthèse de macro-agents de transfert de chaîne à base de PDMS utilisés en polymérisation RAFT.

PDMS		CTA	Conditions opératoires	Degré d'avancement	Ref.
Structure	M_n (g.mol ⁻¹)				
	5000; 10000		[OH] : [COOH] : [DCC] : [DMAP] = 1 : 1,5 : 3 : 1,5 [OH] = 0,02 mol.L ⁻¹ ; reflux; 24 h; solvant: CH ₂ Cl ₂	Quantitatif	254
	4700		[OH] : [COOH] : [DCC] : [DMAP] = 1 : 1,8 : 1,8 : 0,1 71% en masse dans CH ₂ Cl ₂ ; 30 °C pendant 10 h	Quantitatif	255
	4700		[OH] : [COOH] : [DCC] = 1 : 3 : 3,1 70% en masse dans CHCl ₃ , reflux pendant 120 h	Quantitatif	255
			Transformation de PDMS-OH en PDMS-OCOC(CH ₃) ₂ Br [PDMS-Br] : [R-SK] = 1 : 2,5; [PDMS-Br] = 0,013 mol.L ⁻¹ ; éthanol; 12 h à température ambiante.	Non-spécifié	238,256
	18000		[OH] : [COOH] : [DCC] = 1 : 2,35 : 2,06 [OH] = 0,024 mol.L ⁻¹ ; tamis moléculaire 4 Å; CHCl ₃ ; reflux pendant 72 h	Quantitatif	258
	5000		Transformation de CTA-COOH en CTA-COCl par (COCl) ₂ , puis estérification dans le CH ₂ Cl ₂ . [OH] : [COCl] = 1 : 15; [OH] = 0,1; 24 h à température ambiante.	Non-spécifié	257

Tableau I-10 (suite). Synthèse de macro-agents de transfert de chaîne à base de PDMS utilisés en polymérisation RAFT.

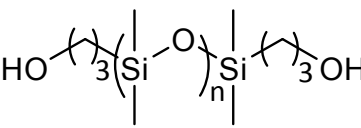
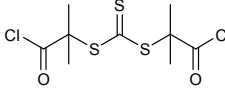
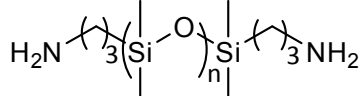
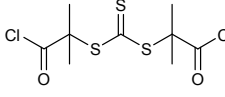
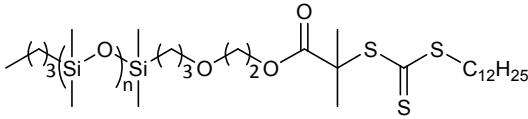
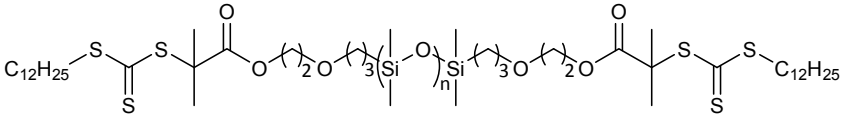
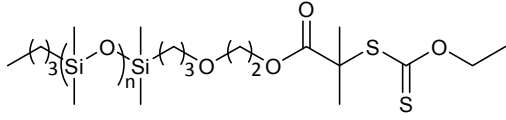
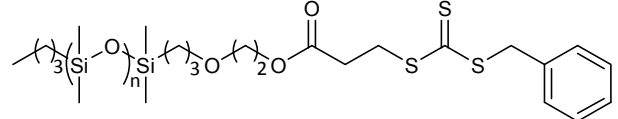
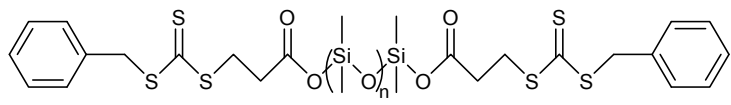
PDMS		CTA	Conditions opératoires	Degré d'avancement	Ref.
Structure	M_n (g.mol ⁻¹)				
	1000; 2100; 4000	 (CTA-Cl)	[PDMS-2OH] : [CTA-Cl] = 1 : 1,12; [OH] = 0,025 mol.L ⁻¹ . Solution de CTA-Cl dans le CH ₂ Cl ₂ ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant le PDMS-2OH avec le solvant de CH ₂ Cl ₂ à 0°C. 24 h à température ambiante	Chromatographie sur colonne pour éliminer du PDMS-2OH résiduel	259
	1000; 2000; 5000	 (CTA-Cl)	[PDMS-2NH ₂] : [CTA-Cl] = 1 : 1,06; [NH ₂] = 0,032 mol.L ⁻¹ . Solution de CTA-Cl dans le CH ₂ Cl ₂ ajoutée goutte à goutte dans la solution contenant le PDMS-2NH ₂ , Et ₃ N, CH ₂ Cl ₂ à 0°C. 18 h à température ambiante.	Non-spécifié	259

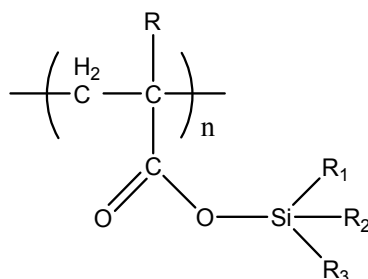
Tableau I-11. Macro-agents de transfert de chaîne à base de PDMS utilisés en polymérisation RAFT.

Entrée	Macro-CTA	M_n (g.mol ⁻¹) du PDMS	Monomère	Ref.
1		5000; 10000; 4700	Styrène, 4-méthylstyrène, <i>tert</i> -butylstyrène	254, 255
2		3000; 5000	<i>N,N</i> -diméthyl acrylamide (DMAAm), acrylonitrile (AN)	255,2 57
3		5000	Méthacrylate de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyle (HFBMA), styrène	256
4		4700	Styrène	255
5		18000	<i>N,N</i> -diméthyl acrylamide (DMA)-acrylate de 2-(<i>N</i> -butylperfluorooctane fluorosulfonamido)éthyle (BFA)	258

4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POLY((MÉTH)ACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE)

4.1. Propriétés spécifiques des poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyls)s

En synthèse organique, les groupements siliciés sont largement utilisés comme groupements protecteurs de fonctions alcools et acides carboxyliques. Les fonctions ainsi formées peuvent être par la suite déprotégées aisément par hydrolyse en milieu acide ou basique.^{260,261} Cette propriété d'hydrolyse en milieu basique fait de ces composés à base d'esters silylés des candidats intéressants pour une application en tant que liants polymères érodables (Schéma I-16).



- R = H ou CH₃;

- R₁, R₂, R₃ = alkyle, linéaire ou ramifié; aryle, etc.

Schéma I-16. Structure chimique de polymères de type poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyls).

La liaison ester de tri-alkylsilyl peut être facilement rompue grâce à la grande différence d'électronégativité entre l'atome de silicium et d'oxygène, qui, selon Pauling, est respectivement de 1,8 et 3,5.¹³⁶ Plusieurs voies de synthèse de monomères (méth)acrylates de tri-alkylsilyl sont décrites dans la littérature.^{56,262}

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la synthèse du méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyl (noté MASi). Parmi les méthodes de synthèse, nous nous sommes intéressés à la réaction de transfert de phase entre le méthacrylate de potassium et le chlorosilane correspondant, en présence d'un catalyseur appartenant soit à la famille des ammoniums quaternaires, soit à la famille des éthers couronne. L'utilisation de l'éther couronne 18-6 (EC), comme piège de cations tels que le potassium, permet d'obtenir une très bonne sélectivité vis-à-vis du monomère. La synthèse comportant deux étapes est schématisée ci-dessous (Schéma I-17)

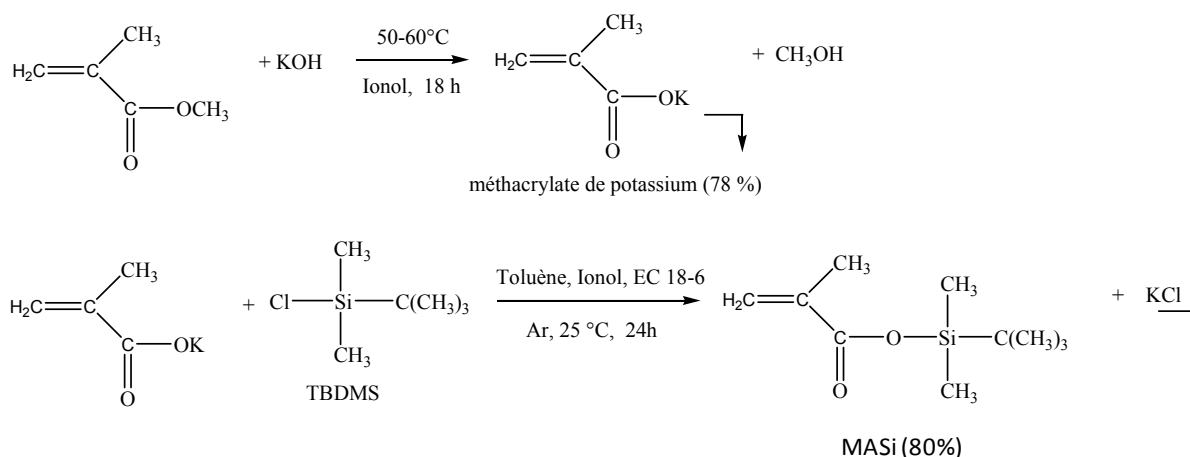


Schéma I-17. Synthèse du méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle (MASi).

Contrairement au PDMS, les polymères (méth)acryliques porteurs de substituants esters de tri-alkylsilyle présentent une plus faible flexibilité de la chaîne principale tout comme les poly(méth)acrylates d'alkyle. La température de transition vitreuse des homopolymères varie en fonction de l'encombrement stérique des groupes alkyles liés à l'atome de silicium (Tableau I-12).

Tableau I-12. Température de transition vitreuse (°C) des poly((méth)acrylates de tri-alkylsilyle) atactiques de masse molaire moyenne en nombre M_n définie.⁵³

Polymère	pTBSiMA	pTiPSiMA ^(b)	PMASi
T_g (°C)	28	87	105
M_n^{exp} (g.mol ⁻¹)	12000	9900	10000

^(b) contient 8%_{mol} de TiPSiMA résiduel

La présence de groupements latéraux plus volumineux réduit donc la mobilité des chaînes polymères. Une différence de ~ 60°C est obtenue entre le groupement tri-butyle et le groupement tri-isopropyle.

Les monomères et copolymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle sont également connus pour leur capacité à s'hydrolyser en milieux basique et acide. En effet, au contact d'un milieu aqueux acide, basique, ou en présence d'eau de mer (pH = 8,2), la liaison ester de silyle subit une réaction d'hydrolyse (ou saponification) pour conduire à la formation de fonctions de type carboxylate de sodium par exemple avec l'eau de mer ou en milieu basique (NaOH) (Figure I-25).

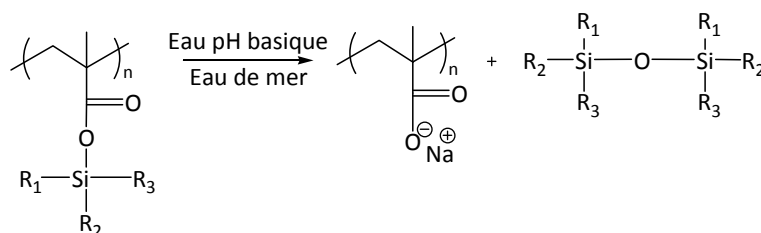


Figure I-25. Réaction d'hydrolyse (ou saponification) de poly(méthacrylate)s de tri-alkylsilyle.

Le caractère hydrolysable des différents monomères et homopolymères a été principalement étudiés dans notre laboratoire par (i) un suivi des cinétiques d'hydrolyse *in situ* par RMN-¹H de monomères et polymères en solution,^{51,134} et (ii) des mesures d'érosion ou de perte de masse des polymères sous forme de revêtements, immergés en milieux aqueux. L'étude de suivi des cinétiques d'hydrolyse *in situ* par RMN-¹H a permis de mettre en évidence trois paramètres principaux diminuant la capacité d'un poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle) à s'hydrolyser en milieu aqueux (Figure I-26) :

- l'encombrement stérique du substituant méthyle en α du groupe vinylique pour les monomères et poly((méth)acrylates de tri-alkylsilyle),
- la polarisation de la liaison $\text{C}(\text{O})\text{--O--Si--}$ diminuée par la disparition des doubles liaisons vinyliques lors de la polymérisation entraînant une nette diminution de la capacité à s'hydrolyser du polymère (PMASi) par rapport au monomère MASi,
- et, l'encombrement stérique des groupes d'atomes ou substituants alkyles liés à l'atome de silicium.

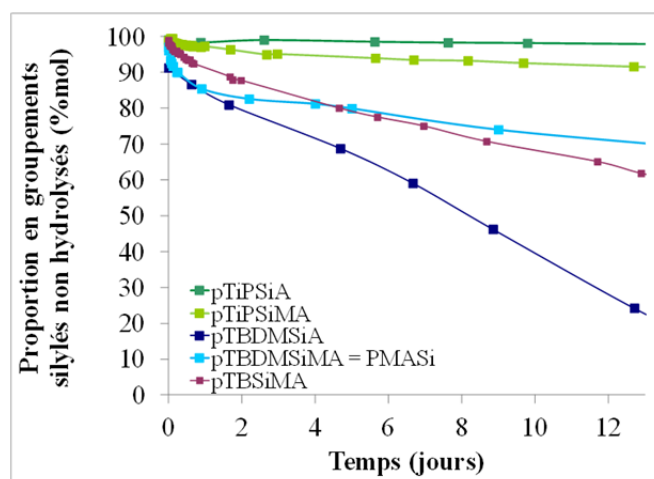


Figure I-26. Évolution de la proportion en groupements non-hydrolysés au cours de l'hydrolyse d'homopolymères —pTiPSiA, —pTiPSiMA, —pTBDMSiA, —PMASi, —pTBSiMA. Les monomères et polymères ont été mis en solution à 15 mg.mL⁻¹ dans 1 mL de THF deutéré dans un tube RMN auquel 10 μ L d'une solution aqueuse tamponnée à pH = 10 ont été ajoutés. Tous les homopolymères ont été synthétisés par le procédé RAFT, en présence de CPDB et de masse molaire moyenne en nombre d'environ 10000 g.mol⁻¹.¹³⁴

4.2. Synthèse de copolymères à base de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s

4.2.1. Synthèse d'homopolymères poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s

Les premières synthèses remontent dans les années 90 et ont consisté à préparer des homopolymères et copolymères statistiques par voie radicalaire conventionnelle.²⁶³ La polymérisation par transfert de groupe (GTP) a été utilisée pour préparer des homopolymères à base de méthacrylate de et de méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle.²⁶⁴ Les auteurs ont montré qu'il est difficile d'obtenir des homopolymères de masses molaires moyennes élevées (environ 15000 g mol⁻¹). De plus, dans le cas d'une copolymérisation, ces méthacrylates silylés montre une diminution de la vitesse de polymérisation.

Avec la découverte des méthodes de polymérisation radicalaire par désactivation réversible, des homopolymères et copolymères statistiques et diblocs ont été préparés. Seul le procédé RAFT a été utilisé à ce jour. Sa versatilité a permis de synthétiser des homopolymères avec des conversions supérieures à 70% et un bon contrôle des masses molaires ($lp < 1,3$).

La première étude d'homopolymérisation RAFT a été réalisée au sein de notre laboratoire, dans le cadre des travaux de thèse de Mr M.N. Nguyen. Cette première étude a permis de mettre en évidence le caractère contrôlé de l'homopolymérisation du MASi, en présence de CDB et de CPDB comme CTAs (Figure I-27).⁵⁶ A partir de cette première étude, le contrôle de la polymérisation de deux autres méthacrylates de tri-alkylsilyle, le méthacrylate de tri-isopropylsilyle (TiPSiMA) et le méthacrylate de tri-*n*-butylsilyle (TBSiMA) en présence de CPDB comme CTA a été mis en évidence dans le cadre des travaux de thèse de Mlle M. Lejars.^{53,134} Bien que les valeurs de la constante globale

de polymérisation (k_g) ($k_g = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2}$) obtenues avec le MASi ne semblent pas être affectées

par la présence du CPDB (dithioester) et du CTA-0415 (trithiocarbonate) en tant qu'agents de transfert de chaîne, la vitesse de polymérisation est divisée par 5 lorsque le groupe *tert*-butyldiméthyle est remplacé par le groupe tri-isopropyle (Tableau I-13). Cet effet est cependant moins marqué pour le TBSiMA.⁵³ Malgré une plus faible valeur de k_g et un taux de conversion plus faible (70%), l'homopolymérisation du TiPSiMA répond aux critères de polymérisation contrôlée. Cet effet sur la vitesse de polymérisation peut être dû à une diminution de l'accessibilité des monomères aux centres actifs ou à de plus faibles constantes de vitesse d'addition et/ou de fragmentation lors du transfert réversible entre espèces actives et espèces dormantes dans le pré-équilibre et l'équilibre principal du procédé RAFT. Ishitake et al.²⁶⁵ ont récemment obtenu en 2011 des taux de conversion moins élevés et des cinétiques plus lentes pour le TiPSiMA et le TBDPhSiMA (méthacrylate de *tert*-

butyldiphénysilyle) en polymérisation RAFT (toluène, 60°C, AIBN, CDB) comme en PR (toluène, 60°C, AIBN) mettant en évidence l'effet d'encombrement stérique sur l'accessibilité des sites actifs.

Tableau I-13. Constantes globales de vitesse d'homopolymérisation (k_g) de divers méthacrylates de tri-alkylsilyle. [CTA]/[AIBN] = 5/1. $M_n^{th} = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Monomère silylé	Conditions	Constante globale de vitesse (k_g) ($\times 10^{-4} \text{ L}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{s}^{-1}$)*	Ref.
MASi	PR (toluène, 70°C, AIBN)	12	233
MASi	RAFT (toluène, 70°C, CPDB, AIBN)	11	233
MASi	RAFT (xylène, 70°C, CPDB, AIBN)	10	53
MASi	RAFT (toluène, 70°C, CDB, AIBN)	5	233
TBSiMA	RAFT (xylène, 70°C, CPDB, AIBN)	8	53
TiPSiMA	RAFT (xylène, 70°C, CPDB, AIBN)	2	53,266

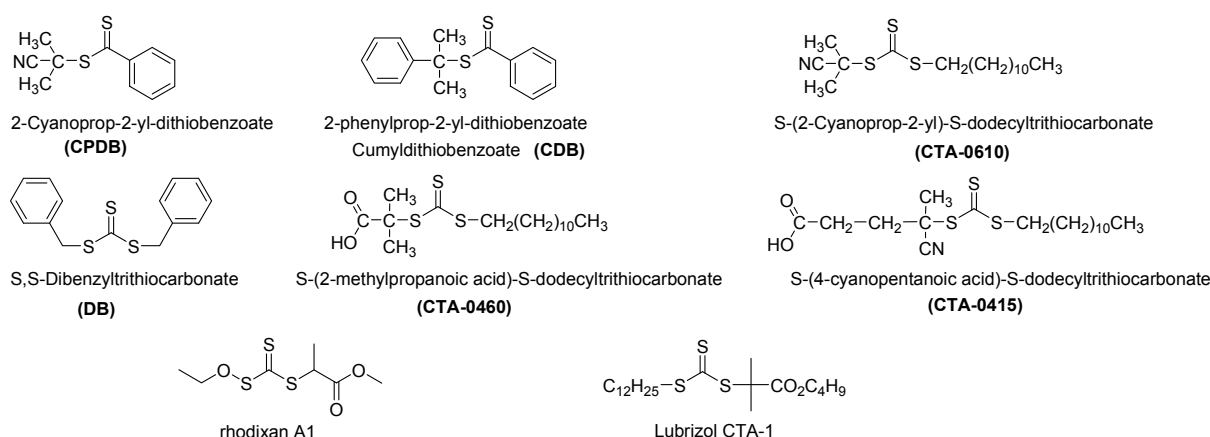


Figure I-27. Structures de quelques agents de transfert de chaîne utilisés en polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT de méthacrylates de tri-alkylsilyle.

4.2.2. Capacité des (méth)acrylates de tri-alkylsilyle à copolymériser

Le Tableau I-14 répertorie les rapports de réactivité des différents méthacrylates de tri-alkylsilyle dont le MASi obtenus en polymérisation radicalaire classique et par le procédé RAFT en solution (ou en masse) avec différents co-monomères.

En polymérisation RAFT, l'ajout d'un agent de transfert de chaîne peut modifier la capacité à copolymériser de deux monomères dès lors que ce dernier a une influence sur la vitesse globale d'homopolymérisation d'un des deux monomères. Ici, le macro-radical $\sim\sim\sim\text{MASi}\cdot$ réagit préférentiellement sur le MMA en PR et sa réactivité décroît en présence de CDB (Entrée 2), Tableau

I-14). Le procédé RAFT influence ici légèrement le rapport de réactivité du MASI mais a une influence plus marquée pour le MMA. Une explication a été proposée et repose sur des différences de constantes de vitesse d'addition et de fragmentation dans l'équilibre principal et les pré-équilibres du procédé RAFT conduisant à une différence de concentrations des deux radicaux $\sim\sim\text{MASi}\bullet$ et $\sim\sim\text{MMA}\bullet$ dans le milieu.^{233,267} Pour ce couple de monomères, la dérive de composition en présence de CDB est ainsi diminuée par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle.

La réactivité du macro-radical $\sim\sim\text{MASi}\bullet$ décroît en présence de macromonomères de PDMS. Elle décroît d'autant plus que la masse molaire du macromonomère augmente. Le MASI et les différents PDMSMA étant de type méthacrylate, la déviation de $1/r_{\text{MASi}}$ par rapport à 1 peut être attribuée à l'effet de diffusion du macromonomère ou à un effet d'incompatibilité.^{54,268–270}

Tableau I-14. Rapports de réactivité établis pour des monomères (méth)acrylates de tri-alkylsilyle (modèle terminal). [CTA]/[AIBN] = 5/1, $M_n^{th} = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Entrée	Monomère silylé	Co-monomère	Conditions	Méthode	r_1	$1/r_1$	r_2	Ref
1	MASi	MMA	PR toluène, 70°C	Mayo-Lewis	$1,31 \pm 0,09$	0,76	$0,83 \pm 0,06$	267
2	MASi	MMA	RAFT toluène 70°C, CDB	Mayo-Lewis	$1,40 \pm 0,03$	0,71	$1,08 \pm 0,03$	267
3	MASi	PDMSMA (1k)	RAFT xylène 70°C, CPDB	Jaacks	1,38	0,72*		54
4	MASi	PDMSMA (5k)	RAFT xylène 70°C, CPDB	Jaacks	1,55	0,65*		54
5	MASi	MMA	60°C, en masse	Fineman-Ross	0,76		0,91	263
6	TBDPhSiMA	MMA	60°C, en masse	Fineman-Ross	0,43		0,65	263
7	MDPhSiMA	MMA	60°C, en masse	Fineman-Ross	0,34		0,39	263

* l'échelle de réactivité du MASi peut être établie par la comparaison des valeurs $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$, rapport de réactivité relatif estimé pour des macromonomères par la méthode de Jaacks.

4.2.3. Synthèse de copolymères diblocs à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle

A la différence d'une polymérisation radicalaire conventionnelle, l'utilisation de la polymérisation RAFT permet d'envisager la synthèse de copolymères diblocs selon deux stratégies : (i) la voie différée qui consiste à utiliser des macro-agents de transfert préalablement purifiés pour permettre la formation du deuxième bloc, (ii) la voie séquencée qui consiste à réaliser l'homopolymérisation du premier monomère suivie de l'ajout du second monomère dans le même milieu réactionnel. Divers copolymères diblocs ont été préparés par le procédé RAFT en utilisant la voie séquencée, avec l'addition consécutive du monomère silylé suivi des monomères du deuxième bloc pour obtenir un meilleur contrôle des masses molaires et de leur distribution (Tableau I-15).

Tableau I-15. Copolymères à blocs à base de (méth)acrylate de tri-alkylsilyle. Source de ⁵³ et de données internes Ecopaint.

Copolymères	M_n^{copo} (g.mol ⁻¹)	I_p
PMASi- <i>bloc</i> -PMMA	15000	< 1,1
PMASi- <i>bloc</i> -PBMA	10000 - 90000	1,1 - 1,25
PMASi- <i>bloc</i> -PBA	30000 - 50000	1,1 - 1,5
PMASi- <i>bloc</i> -P(MMA- <i>stat</i> -BA)	40000 - 130000	1,1 - 1,3

La synthèse de copolymères greffés avec des chaînes de PDMS pendantes a été réalisée par la méthode dite « grafting through » et a fait l'objet d'une publication à ce jour de Lejars.⁵⁴ Cette méthode très répandue consiste à co-polymériser des macromonomères de PDMS (méthacrylate de PDMS) avec d'autres *co*-monomères. Différents copolymères greffés, diblocs et statistiques, ont été synthétisés par le procédé RAFT avec des valeurs de I_p inférieures à 1,2. Les masses molaires des greffons PDMS étant égales à 1000 g.mol⁻¹ et 5000 g.mol⁻¹.

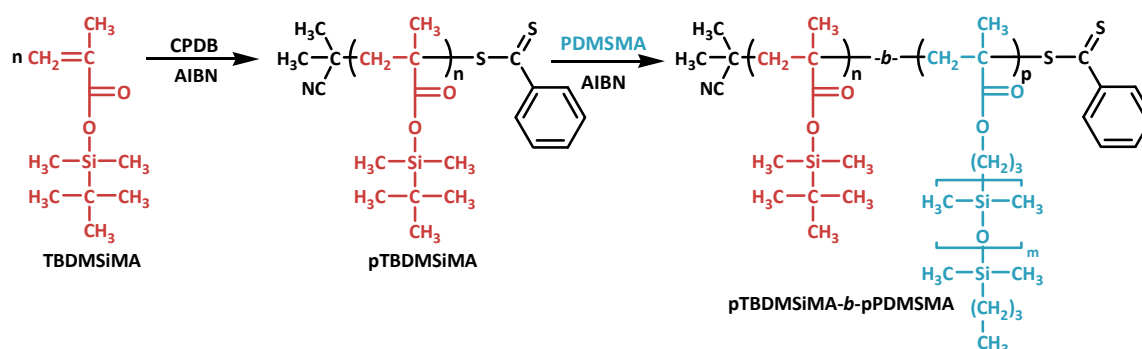


Figure I-28. Schéma de synthèse de copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMS-MA par le procédé RAFT.

Tableau I-16. Bilan des structures et caractéristiques des copolymères diblocs préparés à base de PDMSMA.⁵⁴

Copolymères	M_n^{copo} (g.mol ⁻¹)	lp
PDMSMA1k- <i>bloc</i> -PMASi	22000; 54000	< 1,15
PMASi- <i>bloc</i> -PDMSMA1k	20000	< 1,15
PDMSMA5k- <i>bloc</i> -PMASi	24000; 64000	< 1,15
PMASi- <i>bloc</i> -PDMSMA5k	22000	< 1,15
PDMSMA1k- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -MMA)	22000	< 1,15
PDMSMA5k- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -MMA)	21500	< 1,15

5. CARACTÉRISTIQUES DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE PDMS

5.1. Morphologies de copolymères à blocs

5.1.1. Théorie générale

L'intérêt pour les copolymères à blocs a considérablement augmenté ces dernières années en raison de leur capacité à s'auto-assembler en une variété de structures ordonnées (aussi appelées morphologies) avec des tailles de domaine à l'échelle nanométrique. L'auto-assemblage de copolymères à blocs est gouverné par un équilibre délicat entre l'énergie d'interaction et la tension de chaîne. L'interaction répulsive entre les blocs chimiquement différents entraîne le système à se séparer sous forme de phases, tandis que la connectivité des chaînes de copolymère empêche une séparation de phase macroscopique. En raison de ces tendances contradictoires, les systèmes de copolymères s'auto-organisent en plusieurs structures complexes telles que lamellaire, cylindrique (hexagonal-packed cylinders), cubique (body-centered cubic), et bicontinue cubique (gyroïde) (Figure I-29). Ces structures peuvent être contrôlées en variant la composition chimique du copolymère à bloc ou la séparation entre les blocs (par l'intermédiaire de la température ou de la masse molaire).²⁷¹

D'un point de vue théorique, la plus grande difficulté est de prévoir le comportement de phase et les morphologies de copolymères à blocs avec une architecture moléculaire particulière. Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour étudier les phases et leur comportement dans le phénomène de séparation de phase des copolymères à blocs.²⁷² Par exemple, en 1980, Leibler a proposé une théorie analytique approximative qui est valable dans le régime à faible ségrégation.²⁷³ Selon Leibler, la séparation de phases de copolymères diblocs AB, composés de deux blocs immiscibles A et B, est dictée par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ),²⁷⁴ qui mesure

l'incompatibilité entre les deux blocs, le degré de polymérisation total (N) et la fraction volumique des blocs (f_A et f_B). Le produit χN détermine le degré de ségrégation. Selon la valeur de χN , trois régimes différents peuvent être classés : (i) la limite de faible-ségrégation pour $\chi N \approx 10$, (ii) la région de ségrégation intermédiaire pour $\chi N \approx 10 - 100$ et (iii) la limite de forte ségrégation pour $\chi N \geq 100$ ²⁷⁵.

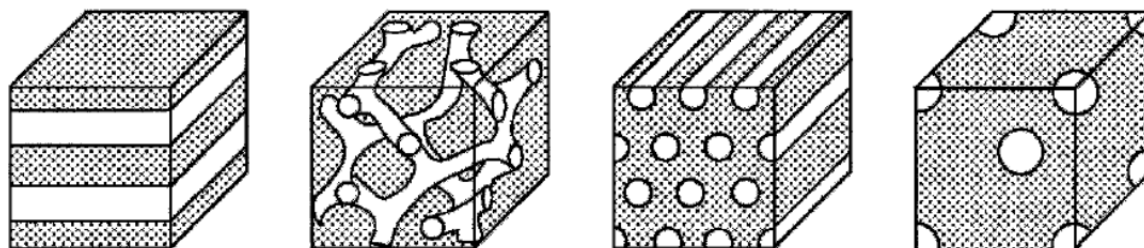


Figure I-29. Morphologies des copolymères diblocs : lamelles, gyroïde, cylindres, et sphères.²⁷⁶

Les copolymères diblocs peuvent s'auto-assembler et adopter différentes morphologies de microphases à l'équilibre (Figure I-29). La forme des domaines ségrégués est gouvernée par la fraction volumique des blocs et par l'incompatibilité des blocs. Les copolymères à blocs symétriques ($f_A \approx f_B$) forment une organisation de type lamellaire. La forme des domaines change avec la valeur $\left|f - \frac{1}{2}\right|$. Dans la limite de faible-ségrégation, si la valeur $\left|f - \frac{1}{2}\right|$ augmente, les copolymères à blocs vont passer la séquence des phases suivante : gyroïde, cylindrique, et cubique.²⁷⁵ Dans la limite de forte ségrégation, la séquence des phases suivantes est observée pour le polystyrène-*bloc*-polyisoprène (PS-*bloc*-PI) : $f_{PS} < 0,17$, cubique; $0,17 < f_{PS} < 0,28$, cylindrique; $0,28 < f_{PS} < 0,34$, gyroïde; $0,34 < f_{PS} < 0,62$, lamellaire; $0,62 < f_{PS} < 0,66$, gyroïde; $0,66 < f_{PS} < 0,77$, cylindrique; $f_{PS} > 0,77$, cubique²⁷⁷. La Figure I-30 visualise le changement de la morphologie en fonction de la fraction volumique des composants d'un copolymère dibloc.

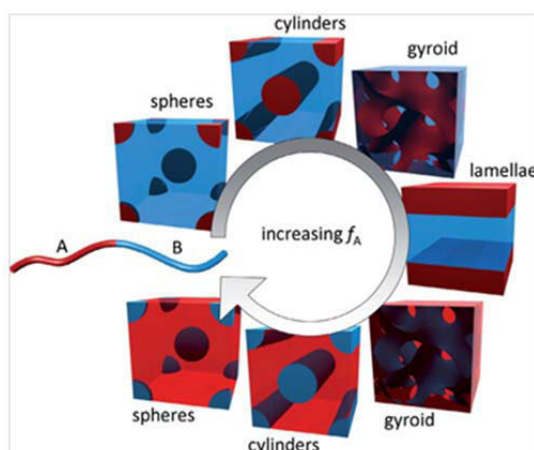


Figure I-30. Représentation des morphologies formées par un copolymère dibloc AB. Les domaines rouge et bleu représentent respectivement les blocs A et B.²⁷⁸

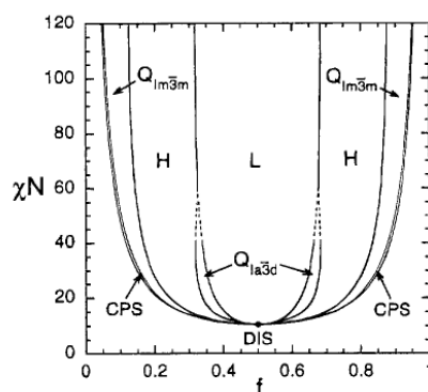


Figure I-31. Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc à l'état fondu. L (lamellaire), H (cylindrique), Q_{la3d} (bicontinue), Q_{lm3m} (sphères), CPS (sphères cubique face centrée), et DIS (désordonnée).²⁷⁹

Matsen et Bates²⁷⁹ ont construit un diagramme de phase théorique complet (Figure I-31). Expérimentalement, des diagrammes de phases en adéquation avec la théorie ont également été établis notamment par Khandpur et al.²⁸⁰ pour des copolymères PS-*bloc*-PI en fondu. La plupart des études réalisées sur la morphologie des copolymères se fait dans le régime de forte ségrégation avec des copolymères de masses molaires élevées (χN élevés).

Contrairement aux copolymères à blocs en masse, pour lesquels le diagramme de phase universel peut être construit en fonction de $(\chi_{AB}N)$ et f , les diagrammes de phase des solutions de copolymères ont pour variables ϕ , N , χ_{AB} , χ_{AS} , et χ_{BS} (S pour le solvant). Un solvant neutre est dit « non sélectif » et $\chi_{AS} = \chi_{BS}$. Le diagramme de phase dépendra donc de la sélectivité du solvant par rapport aux blocs du copolymère.

Pour les copolymères triblocs, d'autres morphologies peuvent être obtenues (Figure I-32).

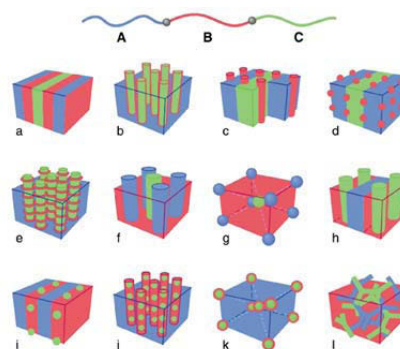


Figure I-32. Représentation des morphologies possibles par un copolymère tribloc ABC. Les domaines de couleurs différentes représentent respectivement les blocs A, B et C.²⁸¹

5.1.2. Morphologie des copolymères à blocs à base de PDMS

Suivant la nature non-polaire et « flexible » du PDMS, les copolymères à blocs à base de PDMS ont plus de chance de former des morphologies. Plusieurs études ont démontré l'auto-

assemblage de copolymères à blocs à base de PDMS, par exemple les PDMS copolymérisés avec le styrène,^{150,204,254,282,283} le butan-1,3-diène,^{155,284} le méthacrylate de *n*-butyle,²²¹ la ϵ -caprolactone,²⁸⁵ le *L*-lactide,²⁸⁶ le HFBMA et le styrène,²³⁸ l'isoprène.²⁸⁷ Plusieurs copolymères silicone-uréthane ont été également étudiés et la séparation de phases a été démontrée.^{288,289}

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ) entre le PDMS et le PS est élevé^{290,291} et facilite la ségrégation de phases des copolymères PDMS-*bloc*-PS. Wadley et al.²⁵⁴ ont montré par SFM (scanning force microscopy) une séparation de phases d'un film de PDMS (10000 g.mol⁻¹)-*bloc*-PS (1900 g.mol⁻¹) préparé par spin-coating à partir d'une solution de 10 mg.mL⁻¹ dans le cyclohexane (Figure I-33). Dans les images de phase, les zones claires sont attribuées à des domaines PS, et les zones sombres sont attribuées à des domaines PDMS car elles sont plus molles que les domaines PS. Dans le film non recuit, des domaines cylindriques mal ordonnés de PS sont formés (Figure I-33a, b). Sous vapeur de cyclohexane l'ordre à longue distance des cylindres (Figure I-33c, d) est amélioré alors que sous vapeur de chloroforme un motif en nid d'abeilles est obtenu (Figure I-33e, f).

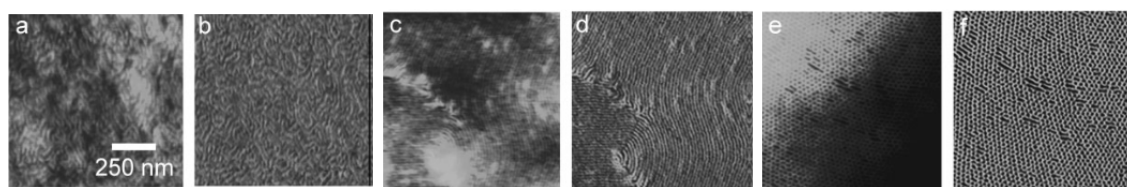


Figure I-33. Images SFM (a, c, e) de hauteur et de phase (b, d, f) de PDMS (10000 g.mol⁻¹)-*bloc*-PS (1900 g.mol⁻¹) : (a, b) non recuit, (c, d) sous vapeur de cyclohexane, et (e, f) sous vapeur de chloroforme.²⁵⁴

Ninago et al.¹⁵⁰ ont étudié la ségrégation de phases des copolymères PDMS-*bloc*-PS dont le pourcentage massique en PDMS varie de 2% à 55% par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) (Figure I-34). Ils ont constaté que lors d'un traitement thermique, l'échantillon avec la teneur en PDMS la plus élevée (ES5 : $M_n = 29700$ g.mol⁻¹, 55% en masse de PDMS) présente une morphologie lamellaire, alors que les deux autres échantillons (ES3 : $M_n = 18000$ g.mol⁻¹, 21% en masse de PDMS et ES4 : $M_n = 15600$ g.mol⁻¹, 35% en masse de PDMS) montrent des cylindres de PDMS hexagonaux dispersés dans une matrice de PS. Pour l'échantillon dont la teneur en PDMS est la plus faible (ES1 : $M_n = 15200$ g.mol⁻¹, 2% en masse de PDMS), le résultat en SAXS correspond à une morphologie désordonnée et ne montre pas de changements lors du traitement thermique. Pour l'échantillon SE2 ($M_n = 32500$ g.mol⁻¹, 8% en masse de PDMS), la séparation de phases n'est pas évidente.

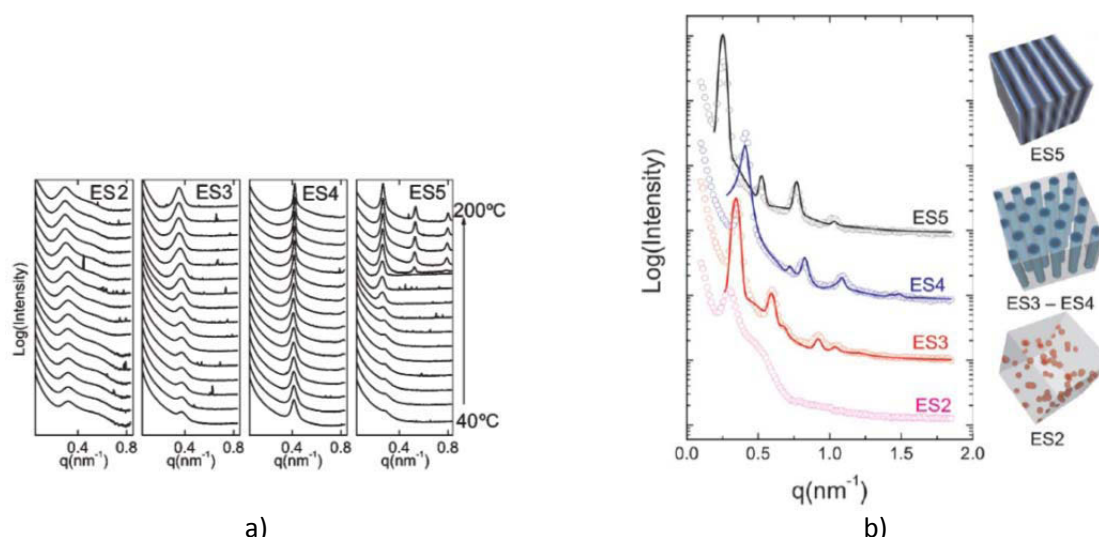


Figure I-34. (a) Évolution des spectres SAXS des copolymères PDMS-*bloc*-PS en fonction de la température. La température augmente chaque 10°C de 40°C à 200°C pour chaque expérience. (b) A gauche : profils de diffusion SAXS des échantillons (après traitement thermique) à température ambiante. A droite : représentation schématique des différentes structures d'équilibre observées ici¹⁵⁰. Les lignes continues correspondent aux données simulées proposées par Forster et al.²⁹²

Dans une étude de Rosati et al.²⁹³, des films de copolymères diblocs PS-*bloc*-PDMS et triblocs PS-*bloc*-PDMS-*bloc*-PS ont été préparés par coulée sur une plaque de poly(tétrafluoroéthylène) à partir de solutions de copolymères dans le toluène. Les films minces (≤ 50 nm) ont été recuits environ 5 jours à 110°C sous vide puis refoiridit brusquement de 100°C à température ambiante. Les images en Microscopie Electronique à Transmission (MET) montre que la morphologie des copolymères change en fonction de la fraction volumique (f) et du produit χN des blocs dans les copolymères : si f_{PS} est égale à 0,55 ou 0,56 ($\chi N = 44$ et 43 respectivement), la morphologie est lamellaire; égale à 0,67 ($\chi N = 36$), il se forme des cylindres de PDMS dans la matrice de PS, et si f_{PS} est égale à 0,85 ($\chi N = 23$), des sphères de PDMS se forment dans la matrice de PS (Figure I-35). La taille des microdomaines augmente avec l'augmentation du degré de polymérisation.

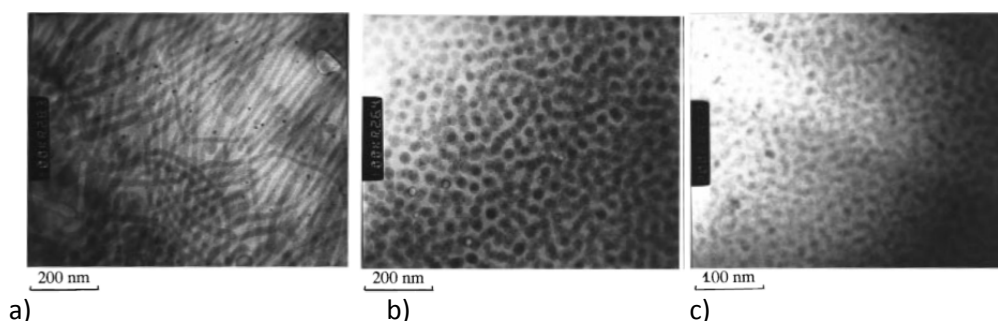


Figure I-35. Images (MET) des copolymères (a) PS-*bloc*-PDMS et (b, c) PS-*bloc*-PDMS-*bloc*-PS mettant en évidence une microséparation de phases avec (a) des lamelles, (b) des cylindres, et (c) des sphères.²⁹³

Ciolino et al.¹⁵⁵ ont montré un changement de morphologie du copolymère dibloc PDMS-*bloc*-PB dont f_{PDMS} est égale à 0,171, en fonction de la température. Ils ont observé en SAXS des cylindres à 30°C, des sphères à 70°C. A 90°C, il y a une transition ordre-désordre. De plus, le changement de la morphologie du copolymère dibloc PDMS-*bloc*-PB en fonction de la température est thermoréversible.

Wang et al.²²¹ ont observé le changement de la morphologie du copolymère tribloc PBMA-*bloc*-PDMS-*bloc*-PBMA en fonction de la nature du substrat. Des sphères ont été observées dans un film recuit à 90°C pendant 4 h appliqué sur un wafer de silicium, alors que le film recuit à 90°C pendant 4 h appliqué sur un wafer de mica conduit à la formation de cylindres.

5.2. Propriétés de surface de films polymères à base de PDMS

5.2.1. Étude de la mouillabilité

La capacité d'un liquide à mouiller ou adhérer à un solide est déterminée essentiellement par les tensions de surface (à savoir les énergies de surface) des deux matériaux. La tension de surface d'un liquide peut être mesurée directement, à l'aide d'un tensiomètre, ou par ascension capillaire. Toutefois, l'énergie libre de surface d'un solide γ_s ne peut pas être mesurée directement, car la surface du solide ne peut pas être déformée de manière réversible. Donc, pour estimer, l'énergie libre de surface d'un solide, des méthodes indirectes ont été proposées.

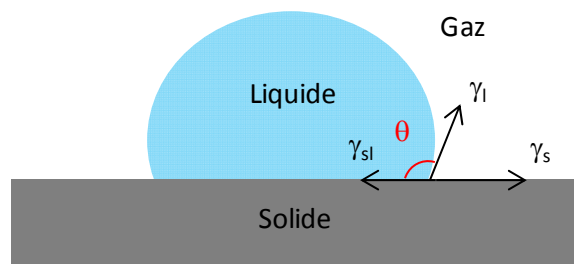


Figure I-36. Théorie de Young

Au début du 19^e siècle, Young²⁹⁴ a proposé la condition d'équilibre d'une goutte de liquide entourée de gaz, placée en contact avec une surface solide comme suit :

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} \quad \text{Eq. I-2}$$

où θ est l'angle de contact (degré) (Figure I-36); γ_{lv} , γ_{sl} , γ_{sv} sont respectivement les tensions interfaciales liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz (mN/m). γ_s est aussi appelé « énergie libre de surface ».

Lorsque le liquide utilisé est de l'eau, l'angle de contact avec l'eau, θ_{H_2O} , peut être lié au caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface solide : $\theta < 90^\circ$ correspond à une surface hydrophile et $\theta > 90^\circ$ à une surface hydrophobe tandis que $\theta > 150^\circ$ conduit à une surface super-hydrophobe.

Dans l'équation Eq. I-2, l'angle de contact θ et la tension interfaciale liquide-gaz γ_{lv} peuvent être obtenus expérimentalement. Afin de résoudre cette équation, il faut ajouter une seconde équation qui corrèle γ_{sl} avec γ_s et γ_l .

Dans les années 50, Fox et Zisman²⁹⁵ considèrent que l'énergie de surface d'un solide est égale à la tension de surface du liquide qui mouille complètement la surface solide. Ainsi, à partir d'une série de liquides homologues, la courbe $\cos\theta = f(\gamma_l)$ est tracée (Figure I-37). L'extrapolation de la droite obtenue pour $\cos\theta = 1$ définit la tension de surface critique du solide, γ_c . Cependant, alors que γ_c est considéré par certains comme l'équivalent de l'énergie libre de surface du solide γ_s , Good a montré que γ_c est toujours inférieure à γ_s ²⁹⁶. De plus, la valeur de γ_c obtenue varie de façon significative avec la série de liquide utilisée. Ces problèmes viennent du fait que cette méthode ne permet pas de décorréliser les différentes interactions créées entre le solide et le liquide.

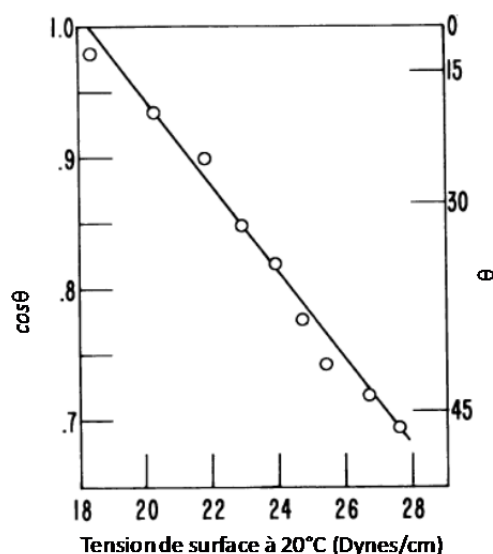


Figure I-37. Mouillage du poly(tétrafluoroéthylène) par des *n*-alcanes.²⁹⁷

A partir des années 60, Fowkes, et Owens et Wendt^{298,299} ont exprimé la tension de surface d'un liquide et l'énergie libre de surface comme la somme de deux composantes :

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^D + \gamma_{lv}^P \quad \text{Eq. I-3}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad \text{Eq. I-4}$$

où l'exposant *D* correspond à la composante dispersive et l'exposant *P* à la composante polaire.

Ces deux composantes traduisent ainsi les différents types d'interactions pouvant intervenir au sein des phases et à l'interface telle que les forces dispersives de London et les interactions polaires telles que Debye, Keesom, acide/base ou liaison hydrogène.

En 1963, Fowkes²⁹⁸ estime la contribution des forces dispersives interfaciales entre un liquide et un substrat solide comme la moyenne géométrique des composantes dispersives de l'énergie libre du substrat solide γ_s et de la tension de surface du liquide γ_{lv} ou γ_l (Equation Eq. I-5) :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_{lv}^D} \quad \text{Eq. I-5}$$

où γ_s^D et γ_{lv}^D correspondent respectivement à la composante dispersive de l'énergie libre du substrat solide γ_s et de la tension de surface du liquide γ_{lv} .

Par analogie, Owens et Wendt²⁹⁹ suggèrent que la contribution des interactions polaires entre un liquide et un substrat solide soit représentée par la moyenne géométrique des composantes polaires γ_s^P et γ_{lv}^P de l'énergie libre du substrat solide γ_s et de la tension de surface du liquide γ_{lv} (Eq. I-6) Cette théorie est généralement applicable à des surfaces de polarité modérée.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_{lv}^D} - 2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_{lv}^P} \quad \text{Eq. I-6}$$

Par analogie, et en combinant cette équation à celle de Young, Eq. I-2, l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{\gamma_{lv}(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^D}} = \frac{\sqrt{\gamma_s^P} \sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\sqrt{\gamma_{lv}^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad \text{Eq. I-7}$$

Il est noté que l'équation Eq. I-7 est sous la forme : $y = ax + b$ où :

$$y = \frac{\gamma_{lv}(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^D}}, \quad x = \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\sqrt{\gamma_{lv}^D}}, \quad a = \sqrt{\gamma_s^P}, \quad b = \sqrt{\gamma_s^D}$$

En utilisant au moins deux liquides dont les composantes de leur tension de surface sont connues, le graphique $\frac{\gamma_{lv}(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\sqrt{\gamma_{lv}^D}}\right)$ peut être tracé. Ainsi, les composantes polaire et dispersive de l'énergie libre de surface du substrat solide sont déterminées à partir la pente a de la droite et de l'ordonnée à l'origine b .

Van Oss, Chaudhury et Good³⁰⁰ ont quant à eux exprimé l'énergie de surface des solides et la tension de surface liquides en trois composantes dont la composante dispersive précédemment décrite. Ils ont subdivisé les interactions polaires en interactions acides (γ^+) et en interactions basiques (γ^-). La composante acide décrit la capacité d'une surface à agir en base en donnant des électrons. A l'inverse, la composante basique décrit la capacité d'une surface à agir en tant qu'acide en acceptant des électrons. A partir de cette hypothèse, la corrélation suivante a été proposée :

$$\gamma_{sl} = (\sqrt{\gamma_s^D} - \sqrt{\gamma_{lv}^D})^2 + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_s^-}) \quad \text{Eq. I-8}$$

Afin de déterminer les trois composantes de l'énergie de surface du solide par cette approche, trois liquides sont nécessaires.

L'équation Eq. I-2 jusqu'à alors utilisée n'est valable que pour le cas d'une surface idéale, définie comme lisse, rigide, chimiquement homogène, insoluble, et non réactive. Il est important de souligner que l'angle de contact ne dépend pas que de la nature physico-chimique des trois phases (solide/liquide/air) mais aussi de la rugosité de la surface (Figure I-38).

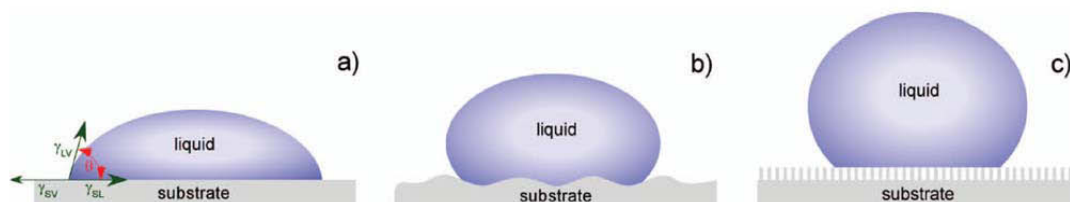


Figure I-38. La goutte liquide répandu sur un substrat plat (a) et sur des surfaces rugueuses (b) et (c). Selon la rugosité du substrat, la gouttelette se trouve soit dans le régime dit Wenzel (b) soit dans le régime de Cassie-Baxter (c).⁹⁹

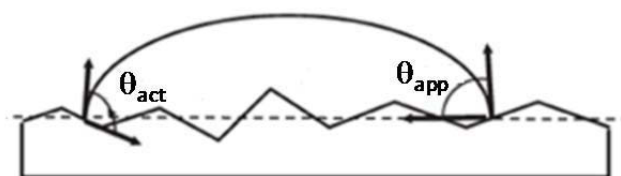


Figure I-39. Angle de contact actuel (θ_{act}) et apparent (θ_{app})

Pour les surfaces rugueuses, Wenzel³⁰¹ a proposé l'équation suivante :

$$r(\gamma_s - \gamma_{sl}) = \gamma_l \cos \theta_{app} \quad \text{Eq. I-9}$$

où r est le rapport de rugosité, définie comme le rapport entre l'aire de la surface solide réelle et celle projetée; θ_{app} est l'angle de contact apparent. $r = 1$ pour une surface lisse et $r > 1$ pour une surface rugueuse.

Il est déduit de l'équation Eq. I-2 et de l'équation Eq. I-9 que :

$$\cos \theta_{app} = r \cos \theta \quad \text{Eq. I-10}$$

avec θ l'angle de contact réel. Cette équation de Wenzel est basée sur l'hypothèse que le liquide remplit complètement les vallées.

Ainsi, l'angle de contact apparent diminue lorsque la rugosité augmente si l'angle de contact réel, θ , est inférieur à 90° . C'est-à-dire si $\theta_{app} < \theta$. Au contraire, si $\theta > 90^\circ$, l'angle de contact apparent sera plus élevé que l'angle de contact réel. C'est-à-dire que les surfaces très rugueuses peuvent donner des angles de contact très élevés et conduire éventuellement à un effet de super-hydrophobie avec l'eau.

Sur des surfaces solides, chimiquement hétérogènes, l'énergie libre de surface varie d'un endroit à l'autre. Par conséquent, l'angle de contact a une valeur différente à chaque endroit également sur des surfaces lisses mais non homogènes. En 1948, Cassie a développé une équation pour calculer l'angle de contact apparent sur une surface solide hétérogène³⁰² Pour une surface solide contenant deux espèces chimiques, l'équation suivante est appliquée :

$$\cos\theta_{app} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad \text{Eq. I-11}$$

où f_1 et f_2 sont les fractions surfaciques de chaque espèce; θ_1 , θ_2 sont les angles de contact réels des espèces qui correspondent respectivement aux valeurs de f_1 et f_2 .

Comme dans le cas de l'équation de Wenzel, l'équation de Cassie est également une approximation qui devient plus précise lorsque la taille de la goutte devient plus grande par rapport à l'échelle de l'hétérogénéité chimique.

Sous quelques conditions de rugosité, des bulles d'air peuvent être piégées dans les vallées, sous le liquide. Dans ce cas, la surface solide peut être considérée comme chimiquement hétérogène, et l'équation de Cassie peut être appliquée sous la forme suivante :

$$\cos\theta_{app} = r_f(f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2) \quad \text{Eq. I-12}$$

où r_f est le ratio de rugosité de la zone mouillée; f_1 est la fraction de l'aire de la surface solide qui est mouillée par le liquide et f_2 est la fraction de l'aire de la surface solide non mouillée par le liquide.

Ainsi, l'équation Eq. I-11 a été proposée par Cassie et Baxter³⁰³ et est appelée l'équation Cassie-Baxter.

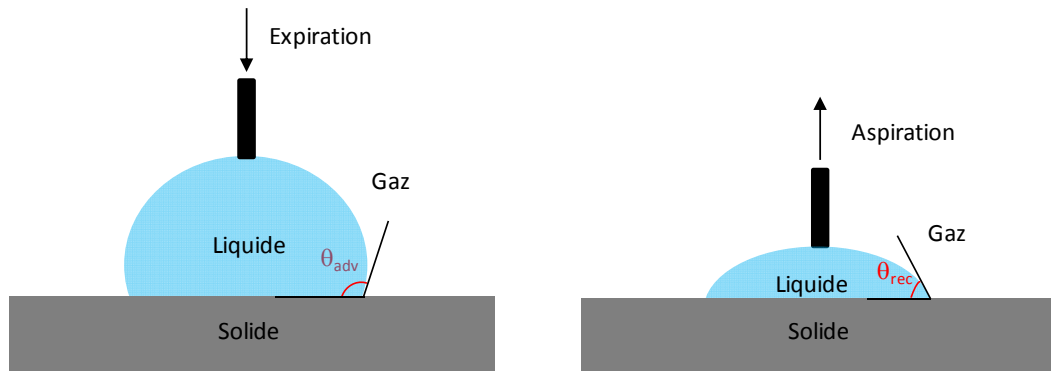


Figure I-40. Mesure de l'angle de contact dynamique

Pour des surfaces hétérogènes chimiquement, rugueuses, ou des surfaces qui ont la capacité de se réorganiser, il existe un moyen de les caractériser en mesurant l'angle de contact à l'avancée et au retrait (mesures dynamiques) et en estimant l'hystérèse $\Delta\theta$ comme suit.^{304,305}

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad \text{Eq. I-13}$$

θ_{adv} est l'angle de contact à l'avancée, θ_{rec} l'angle de contact au retrait.

La mesure de l'hystérèse est donc essentielle pour identifier des hétérogénéités chimiques et physiques sur des surfaces solides. Ainsi lors d'un essai avec de l'eau, l'angle de contact à l'avancée (θ_{adv}) sera sensible à des domaines hydrophobes et l'angle de contact au retrait (θ_{rec}) sera sensible aux domaines hydrophiles sur la surface.

5.3. Dégradation thermique de polymères à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)

La dégradation thermique des polymères se réfère au cas où des polymères à des températures élevées commencent à subir des modifications chimiques sans l'implication simultanée d'un autre composé. La dégradation thermique des polymères peut suivre trois voies principales : la dépolymérisation, la scission aléatoire et l'élimination des groupements latéraux.

La dépolymérisation est un mécanisme radicalaire dans lequel le polymère se dégrade en monomère ou *co*-monomère initial. Plusieurs homopolymères se dégradent selon ce mécanisme tel que les poly(méthacrylate d'alkyle)s.³⁰⁶ Le mécanisme par lequel les unités monomères sont éliminées est le mécanisme inverse de celui de la polymérisation et intervient sous les mêmes conditions (haute température) que le mécanisme de fragmentation statistique. Le nombre de molécule monomère libéré par étape de dépolymérisation est appelé « zip length ». La valeur estimée de « zip length » est d'environ 1000 pour le PMMA. Kashiwagi et al.³⁰⁷ ont rapporté que sous azote, la valeur de « zip length » diminue de 2620 à 1340 avec une augmentation de 258°C à 324°C. Par contre, sous air, cette valeur augmente de 20 à 102 avec une augmentation de 205°C à 251°C.

La scission aléatoire concerne la formation d'un radical libre à certains points de la chaîne principale du polymère, produisant des oligomères avec une longueur de chaîne différente. Le degré de polymérisation décroît sans formation de molécules de monomères libres. Certains fragments deviennent suffisamment courts pour s'évaporer sans décomposition ultérieure.

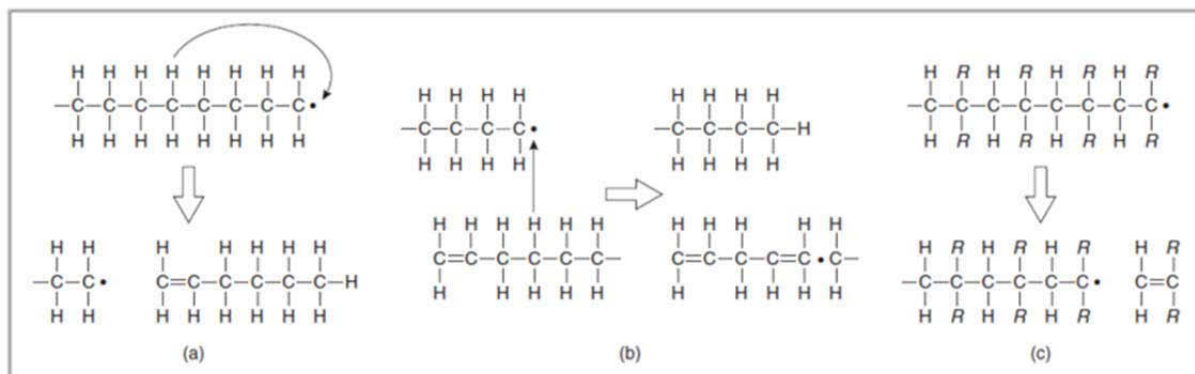


Figure I-41. Dégradation par scission aléatoire, (a) transfert d'un hydrogène intramoléculaire, (b) transfert d'un hydrogène intermoléculaire, (c) dépropagation ou dépolymérisation.³⁰⁸

L'élimination de groupes latéraux peut conduire à l'apparition de structures polyènes instables qui peuvent à leur tour former des structures aromatiques, des fragments de chaîne plus courts, et des résidus carbonés.

5.3.1. Dégradation thermique de PDMS

La stabilité thermique et le mécanisme de dégradation de PDMS ont été beaucoup étudiés car le PDMS et ses dérivés sont souvent utilisés à haute température. Le mécanisme principal de dégradation thermique des PDMS sous atmosphère inerte est une dépolymérisation aléatoire du polymère le long de la chaîne macromoléculaire.^{309,310} Les produits majoritaires de dégradation sous vide ou sous atmosphère inerte sont des siloxanes oligomères cycliques à partir de D_3 ,^{309,311} des espèces siloxanes oligomères de plus hautes masses molaires, et des traces d'autres espèces comme le méthane CH_4 ,³¹² l'hexaméthylidisiloxane, et l'octaméthylidisiloxane.³⁰⁹ La quantité de ces produits de dégradation varie d'une publication à l'autre. Du méthane a été trouvé en tant que produit secondaire de la dégradation de PDMS terminés par un groupement hydroxyle dans certaines études.³¹² Toutefois, toutes les études ont constaté que le D_3 est le produit le plus abondant. La différence de composition des produits de dégradation est attribuée à la méthode de polymérisation, à la teneur en impuretés dans le PDMS³¹¹, à la température de pyrolyse,³¹² et aux conditions de chauffe.³¹³ La valeur de l'énergie d'activation de la dégradation d'un PDMS est de l'ordre de 40 kcal.mol^{-1} .³⁰⁹ Les oligomères cycliques formés par la décomposition suggèrent que la liaison Si–O se casse, bien que son énergie soit de $108 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Le mécanisme de dégradation proposé par Thomas et al.³⁰⁹ concerne la formation d'un état de transition cyclique suivi par un réarrangement de la liaison du siloxane. C'est le mécanisme de dégradation accepté à ce jour.

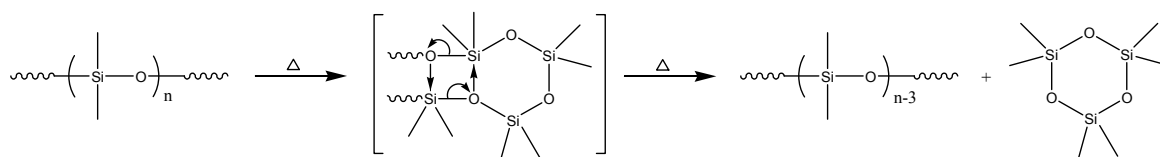


Schéma I-18. Mécanisme de dépolymérisation intramoléculaire du PDMS.³⁰⁹

Le processus de séparation des oligomères cycliques des chaînes PDMS se poursuit jusqu'à ce que la structure linéaire résiduelle soit trop courte pour se cycliser et/ou l'évaporation des fragments de chaînes raccourcies est favorable par rapport à une cyclisation. Les mêmes auteurs ont proposé que le réarrangement intermoléculaire ait lieu pendant la dégradation. Le mécanisme de ce processus est similaire au mécanisme de dépolymérisation.

Pour les PDMS contenant des fonctions terminales silanols, il y a une contribution à la dégradation thermique par le mécanisme dit de « back-biting ». La stabilité thermique est donc plus faible, mais la composition des produits de dégradation est identique à un PDMS porteur d'un groupement triméthylsilyle en bout de chaîne.³¹¹

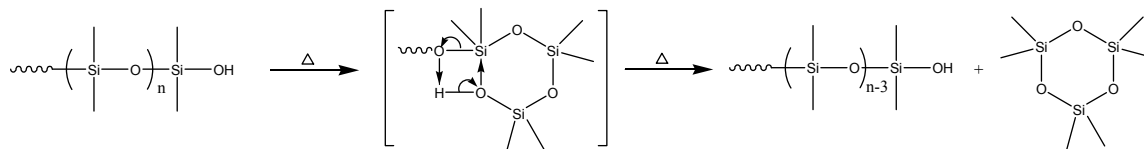


Schéma I-19. Dégradation intramoléculaire de PDMS amorcé par un groupement terminal hydroxyle (mécanisme de « back-biting »).³¹¹

Thomas et al.³⁰⁹ ont étudié la dégradation sous vide de PDMS de masses molaires comprises entre 9600 g.mol^{-1} à $4.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. La valeur de l'énergie d'activation de dégradation calculée, d'environ 42 kcal.mol^{-1} , ne dépend pas de la masse molaire des chaînes de PDMS. Ceci montre que tous les PDMS étudiés se sont dégradés par le même mécanisme.

Grassie et Macfarlane³¹¹ ont étudié la dégradation d'un PDMS ($M_n = 111500 \text{ g.mol}^{-1}$) portant deux groupements silanols en bout de chaîne dans un système fermé à 385°C . Ils ont démontré qu'à cette température, la dégradation ne provient que des groupements en bout de chaîne. Cela veut dire que la dégradation aléatoire doit avoir lieu à des températures plus élevées. En outre, il y a une condensation intermoléculaire possible à des températures plus faibles que la température de dégradation.^{309,311}

Iskender Yilgor et Emel Yilgor³¹⁴ ont étudié la dégradation thermique de PDMS portant des groupes alkyles hydroxylés en bout de chaîne (Si-R-OH) par distillation sous vide, à des températures comprises entre 130°C et 150°C . Ils ont montré que la stabilité thermique des groupes terminaux dépend de la structure de R. Les poly(diméthylsiloxane)s terminés par des hydroxypropyle et hydroxybutyle ont montré une dégradation amorcée par la perte des groupes terminaux fonctionnels (Schéma I-20), alors que les poly(diméthylsiloxane)s terminés par l'hydroxyhexyle et le 2-hydroxypentyle sont stables sous les mêmes conditions. L'instabilité des groupes terminaux est due au mécanisme de « back-biting » à partir de l'hydroxyle primaire lié à l'atome de silicium terminal, ce qui conduit à la formation d'hétérocycles stables à 5 et 6 atomes. Pour le PDMS terminé par un groupement hydroxyhexyle, si la mécanisme de « back-biting » a lieu, la structure du composé formé serait un cycle à 8 atomes, ce qui n'est pas favorable. Pour le PDMS terminé par un groupement 2-hydroxypentyle, la stabilité du groupe terminal peut être due à des effets stériques et aussi en raison de la réduction de la nucléophilie de l'hydroxyle secondaire. La condensation intermoléculaire des groupements silanols formés par le mécanisme « back-biting » a lieu aussi dans ces conditions.

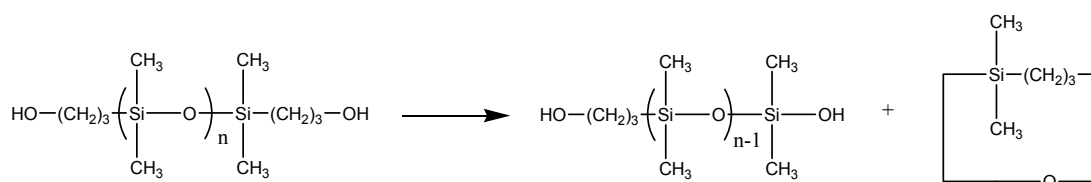


Schéma I-20. Mécanisme de dégradation du groupement alkyle hydroxylé en bout de chaîne de PDMS.³¹⁴

La présence d'autres espèces étrangères telles que des impuretés acides ou basiques,³¹¹ de l'oxygène,^{315,316} de l'eau, des charges,³¹⁷ d'un catalyseur résiduel³¹⁸ peut influencer la vitesse de dégradation. En général, ces contaminants catalysent la dégradation. Grassie et Macfarlane³¹¹ ont montré qu'en présence de 5% d'hydroxyde de potassium (KOH), la température initiale de dégradation du PDMS diminue de 250°C. Ils ont proposé que l'ion OH⁻ accélère à la fois la formation des oligomères cycliques comme présenté dans le Schéma I-18 et la formation d'autres produits accompagnés par la formation de l'ion siloxy (Schéma I-21).

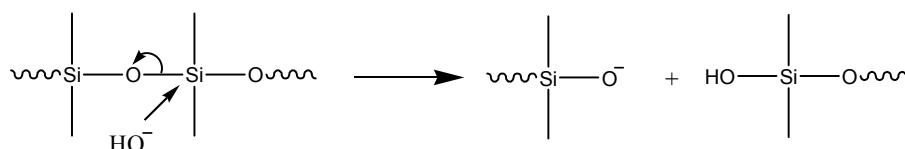


Schéma I-21. Formation d'un ion siloxy en présence de KOH.³¹¹

Cependant, certains additifs ont conduit à une stabilisation des structures siloxanes contre la dépolymérisation. Lin³¹⁹ a montré que l'octoate de zirconium et l'octoate de césium stabilisent le PDMS et les polysiloxanes contenant des groupes phényles liés à l'atome de silicium. Lin a proposé comme explication que les octoates favorisent un réarrangement des liaisons et une réticulation qui arrête efficacement le processus de dégradation.

La dégradation du PDMS sous air a lieu à une température plus faible que sous azote. La présence de l'oxygène catalyse la dépolymérisation avec la formation d'oligomères cycliques volatils³¹⁰. Par conséquent, la température où la dégradation a lieu est plus faible. Les produits principaux de dégradation sont similaires à ceux qui se forment sous azote, sauf CO₂ et H₂O.³¹⁰ L'énergie d'activation calculée pour cette dégradation, d'environ 30 kcal.mol⁻¹, est plus faible que celle calculée sous atmosphère inerte.³⁰⁹ Plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la masse résiduelle est faible.³¹⁰ La formation d'eau et de dioxyde de carbone favorise la réticulation (Schéma I-22), qui ralentit la vitesse de dégradation à faible température.

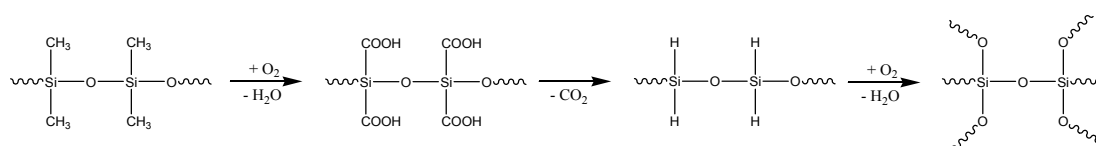


Schéma I-22. Réticulation du silicone en présence d'oxygène.³¹⁰

Camino et al.³¹⁰ ont utilisé l'ATG en combinaison avec l'analyse cinétique et les méthodes de simulation par ordinateur pour étudier la dégradation thermique de PDMS de faibles densités de réticulation portant le groupe triméthylsilyle en bout de chaîne. Les essais ont été menés, sous azote et sous air, à différentes vitesses de chauffe. Ils ont constaté que la stabilité thermique augmente avec la vitesse de chauffe. La différence entre la stabilité sous air et sous azote diminue quand la vitesse de chauffe augmente. Pour une vitesse de chauffe de $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, les thermogrammes sous air et sous azote se superposent (Figure I-42c). Ce phénomène a été expliqué par la diminution de la dégradation catalysée par l'oxygène par une diminution de sa concentration dans la phase condensée. Par conséquent, la masse résiduelle sous air diminue quand la vitesse de chauffe augmente. Camino et al.³¹⁰ ont montré que le résidu obtenu lors de la dégradation sous air de PDMS est de la silice.

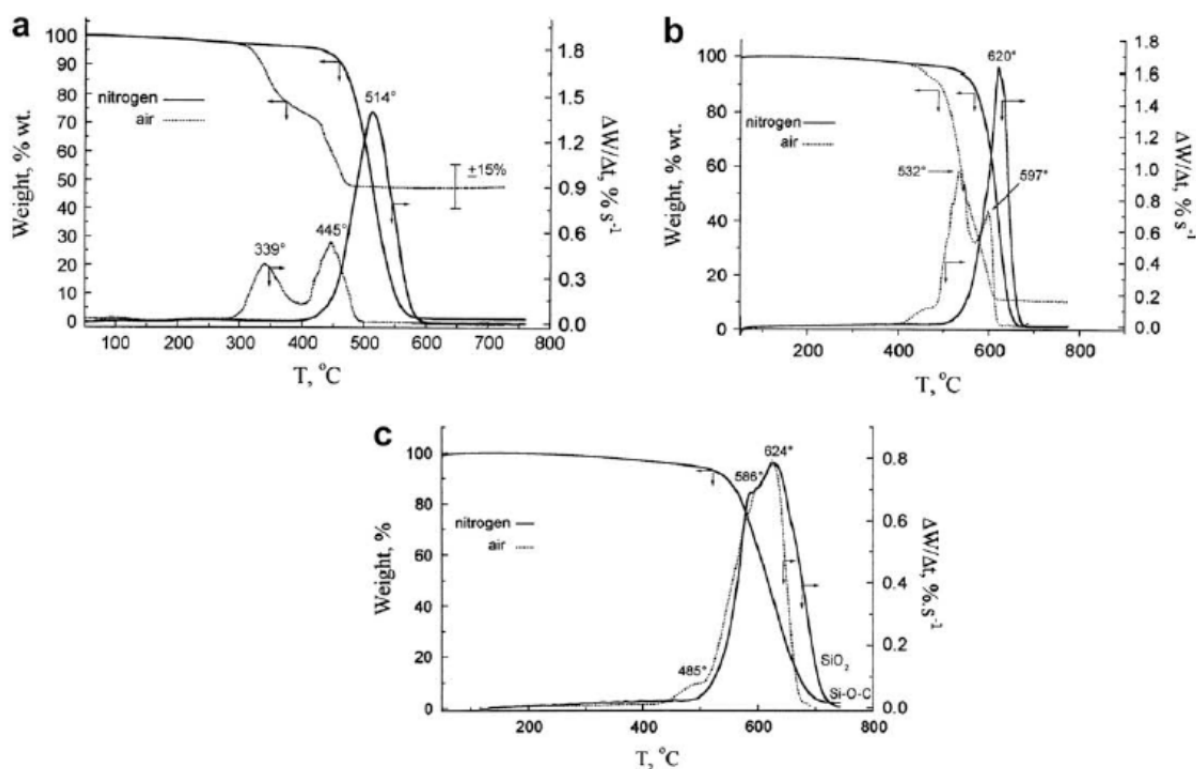


Figure I-42. Évolution de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (—) sous air et (---) sous azote d'un PDMS (a) à $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, (b) à $50\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, (c) à $100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.³¹⁰

La stabilité thermique de copolymères à base de PDMS a été également étudiée. Chang et al.³²⁰ ont étudié la dégradation thermique des PDMS-*bloc*-PS. Ils ont montré que, sous azote, la température où il y a 5% de perte de masse est de 20°C plus faible par rapport à celle du PS seul. Cependant, la température où la perte de masse est maximale (T_{max}) des PDMS-*bloc*-PS est similaire à celle du PS seul et est indépendante de la teneur en PDMS. T_{max} et la vitesse de la perte de masse maximale sont plus faibles sous air que sous azote.

Zhou et al.³²¹ ont montré que les copolymères à blocs PDMS-*bloc*-PMMA étaient plus stables thermiquement que l'homopolymère PMMA et que l'augmentation de la teneur relative en PDMS réduisait la vitesse de décomposition.

Marlène Lejars⁵³ a étudié la dégradation thermique de copolymères branchés à base de MASi (ter-butyldiméthylsilylméthacrylate) et de PDMS 1k et 5k synthétisés par le procédé RAFT. Elle a constaté que la stabilité thermique de la chaîne PDMS augmente avec sa longueur de chaîne. La copolymérisation, voire simplement la polymérisation, des chaînes de PDMSMA1k permet d'améliorer la stabilité des PDMSMA1k par rapport aux macromonomères seuls puisque la dépolymérisation de la chaîne de PDMS a lieu à des températures plus élevées dans le copolymère que dans le macromonomère. La copolymérisation de MASi avec du PDMS ne permet pas d'améliorer la stabilité thermique par rapport à un PMASi seul, quelle que soit la masse molaire du PDMS. Les copolymères branchés à base de MASi et de PDMS ont un comportement de dégradation thermique similaire quelle que soit la structure du copolymère (dibloc ou statistique).

5.3.2. Dégradation thermique de poly(méthacrylate d'alkyle)s

De nombreux travaux portent sur la dégradation thermique de poly(méthacrylate d'alkyle)s, surtout du poly(méthacrylate de méthyle). Toutes les études ont montré que le monomère initial est le produit dégradé le plus abondant. Les produits secondaires de la dégradation sont des alcanes, des alcools, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone.³²² Sauf pour le poly(méthacrylate de méthyle), la dégradation thermique de poly(méthacrylate d'alkyle)s produit aussi des quantités importantes d'oléfines et d'acide méthacrylique.³⁰⁶ La composition change avec la température de pyrolyse. De nombreux mécanismes de dégradation ont été énoncés dans la littérature pour le PMMA synthétisé par polymérisation radicalaire. Il ressort des travaux de Ferriol et al.³²³, en accord avec ceux décrits par Manring,^{324–327} que la dégradation thermique du PMMA s'effectuerait en quatre étapes sous atmosphère inerte (Figure I-43) :

La première correspondrait à la dégradation amorcée par un transfert radicalaire à l'extrémité insaturée des chaînes polymères (Schéma I-23). Ces chaînes étant formées lors des réactions de terminaison radicalaires par dismutation. Le radical R doit être de petite taille et peut être généré par toute coupure homolytique des liaisons constituant la chaîne polymère. Ce mécanisme de dégradation amorcé par transfert se produirait entre 150°C et 270°C selon Manring et coll.³²⁶

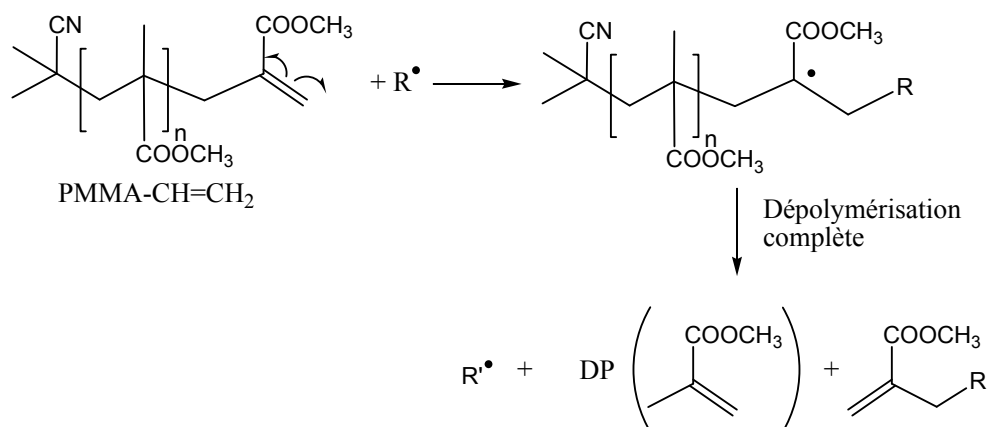


Schéma I-23. Mécanisme d'amorçage de la dépolymérisation du PMMA par transfert d'un radical R sur la liaison vinylique PMMA-CH=CH₂.

Les liaisons faibles « tête – tête » réduiraient la température de dégradation du polymère en favorisant la coupure homolytique de la chaîne vers 270°C - 300°C. Le taux de scission de la chaîne principale correspondant serait toutefois considérablement réduit par des recombinaisons dues à des effets de cage, diminuant ainsi l'influence de ces liaisons « tête – tête ».³²⁵ Ainsi la deuxième (230°C) et la troisième étape (270°C) seraient le résultat de la coupure des liaisons anormales « tête – tête » (Schéma I-24) suivie de la dégradation amorcée par transfert radicalaire des extrémités insaturées des chaînes formées. La quatrième étape serait amorcée par une scission aléatoire de la chaîne principale (300°C - 400°C).

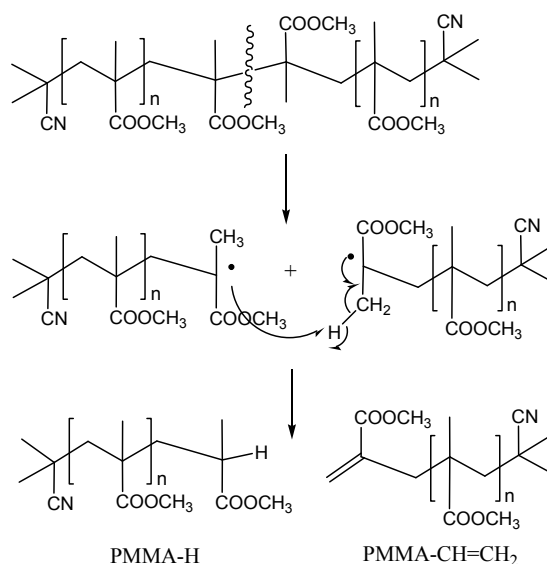


Schéma I-24. Dégradation thermique du PMMA amorcé par la coupure homolytique des liaisons « tête – tête »

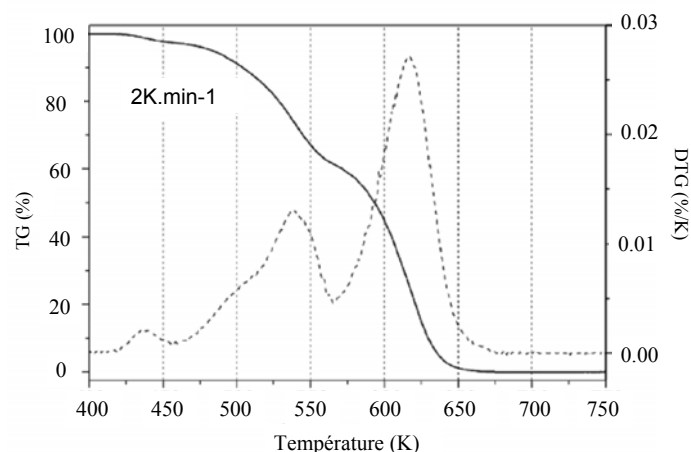


Figure I-43. Courbes TG et DTG obtenues à 2K.min^{-1} sous atmosphère inerte pour un PMMA synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle avec $M = 996000 \text{ g.mol}^{-1}$.³²³

La majorité des travaux de l'étude de la dégradation thermo-oxydante de poly(méthacrylate d'alkyle)s sous air s'est concentrée sur le PMMA. Malgré les nombreuses études réalisées sur la dégradation thermo-oxydante du PMMA, les mécanismes de dégradation sont bien moins connus que sous atmosphère inerte.³²⁸ La plupart des études ont mis en évidence que la température où le PMMA commence à se dégrader sous air est plus élevée qu'en absence d'oxygène, mais le pic de l'étape de dégradation principale apparaît à une température plus basse que sous azote.^{329–332} Peterson et al. ont suggéré que l'oxygène a deux effets sur la dégradation du PMMA : (i) une accélération de la dégradation par coupure de la chaîne principale du PMMA à haute température; et (ii) un retard de la dégradation induite par les sites thermolabiles tels que les enchaînements « tête – tête » et les liaisons insaturées en bout de chaîne à basse température. A basse température, l'oxygène réagit sur les radicaux issus des coupures homolytiques des liaisons « tête – tête » et en position β des extrémités de chaîne insaturées pour former des radicaux peroxydes qui sont plus stables. La dépolymérisation est donc inhibée. A plus haute température, ces derniers radicaux se dégradent et donc accélèrent la dégradation du PMMA.

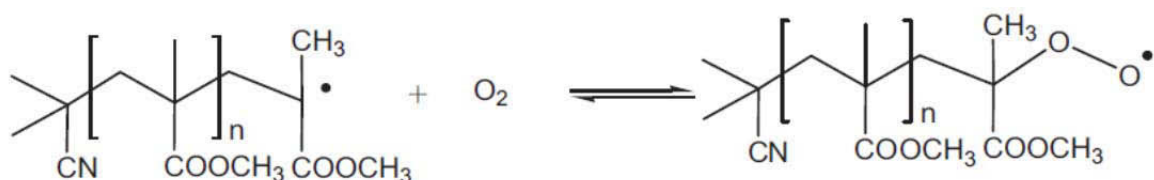


Schéma I-25. Réaction de l'oxygène sur les radicaux issus des coupures homolytiques des liaisons « tête – tête » et en position β des extrémités de chaîne insaturées.³³²

D'autres mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la dépolymérisation plus rapide du PMMA sous air telle que la décomposition d'hydroperoxydes formés sur les chaînes de polymère (Schéma I-26).³³³

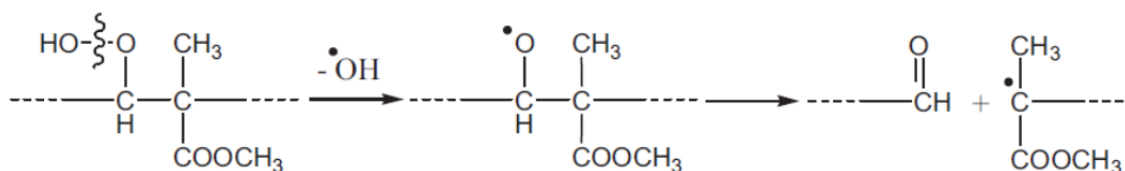


Schéma I-26. Réaction de décomposition d'hydroperoxydes sous air.³³³

Le produit issu de la dégradation thermo-oxydante du PMMA à haute température comprend le monomère (> 90%) et d'autres composés tels que le 1,2-époxy-2-méthylpropanoate de méthyle, le pyruvate de méthyle, l'itaconate de diméthyle et l'acétaldéhyde.³³⁴

5.3.3. Dégradation thermique de polymères synthétisés par le procédé RAFT

Les groupements R et Z de l'agent de transfert de chaîne influent non seulement sur le contrôle de la polymérisation, mais aussi sur la stabilité thermique des chaînes polymères résultantes. Les résultats de l'étude sur la stabilité thermique de différents CTAs effectuée par Legge et al.³³⁵ montre l'ordre décroissant suivant sur la stabilité thermique : les dithiobenzoates > les trithiocarbonates > les xanthates. Ils ont également montré l'influence du groupement R sur la stabilité thermique de CTAs. La température de décomposition initiale du CTA 1 est de 175°C, alors que celle du CTA 2 est de 97°C (Schéma I-27). Le poly(acrylate de méthyle) synthétisé en présence du CTA 2 commence à se dégrader à 272°C par rapport à 97°C (CTA2 libre).

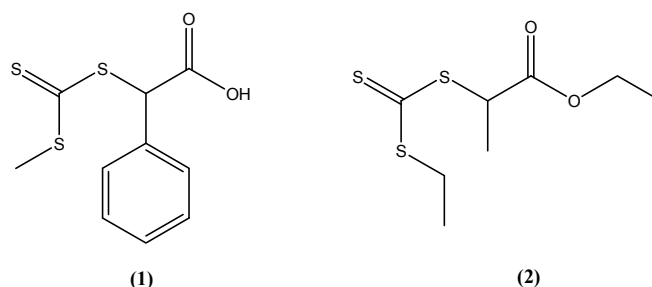


Schéma I-27. Influence du groupement R sur la stabilité thermique de CTAs.³³⁵

Zhou et al.³³⁶ ont étudié la dégradation thermique des CTAs de type dithioester, trithiocarbonate, xanthate, et dithiocarbamate et ont proposé trois mécanismes principaux de dégradation thermique : (i) une élimination β ; (ii) une élimination α ; (iii) et une homolyse. Ils ont trouvé aussi une influence de la structure des groupements R et Z sur la stabilité thermique et sur le mécanisme de dégradation thermique des CTAs étudiés.

Les polymères synthétisés par polymérisation RAFT portent un ou des groupements thiocarbonylthio en bout de chaîne. Ces derniers sont liés à la chaîne polymère par une liaison covalente C-S. Généralement, cette liaison est plus faible énergétiquement que les liaisons

chimiques principales du polymère (C–C, C–H). En profitant de ce caractère, le groupement thiocarbonylthio en bout ou au milieu de chaîne peut être éliminé par la chaleur.^{231,251,253} Le mécanisme de la coupure du groupement thiocarbonylthio dépend du polymère et du type de CTA utilisé pendant la polymérisation.

Chong et al.²⁵¹ ont étudié la thermolyse d'un PMMA portant un groupement méthyltrithiocarbonate en bout de chaîne. Avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹, ils ont constaté le départ du groupement méthyltrithiocarbonate entre 170°C et 220°C. La perte de masse dans cette gamme de température est plus élevée que la masse estimée du groupement trithiocarbonate terminal. Ce phénomène a déjà été rapporté par Roy et al.³³⁷ et a également été remarqué pour un poly(acrylate de butyle) (PBA) portant un groupement trithiocarbonate en bout de chaîne.²⁵⁰

Chong et al.²⁵¹ ont proposé un mécanisme pour la thermolyse du PMMA portant un groupement terminal S-méthyltrithiocarbonate dans lequel la liaison C–SCS₂CH₃ se coupe homolytiquement pour former un radical propageant PMMA qui se dépolymérise par la suite (Schéma I-28).

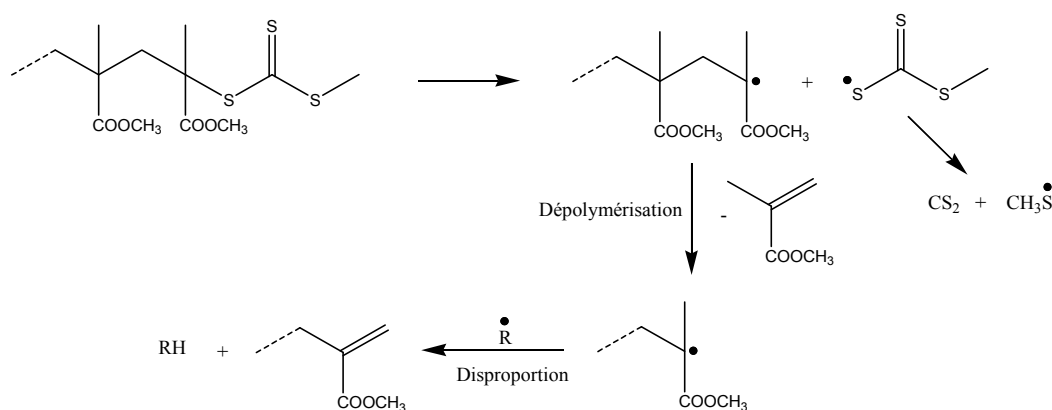


Schéma I-28. Thermolyse d'un PMMA porteur d'un groupement terminal S-trithiocarbonate.²⁵¹

Par contre, les mêmes auteurs ont rapporté que sous les mêmes conditions, le départ du groupement S-dithiobenzoate en bout de chaîne d'un PMMA se situe entre 150°C et 220°C, mais la perte de masse dans cette gamme de température est comparable avec la masse estimée du groupement trithiocarbonate terminal. Le mécanisme proposé est un processus d'élimination concertée analogue à celui impliqué dans la réaction de Chugaev. Cette réaction conduit à la formation de chaînes polymères insaturées PMMA–CH=CH₂ sans diminution de la longueur de chaînes (Schéma I-29).²⁵¹

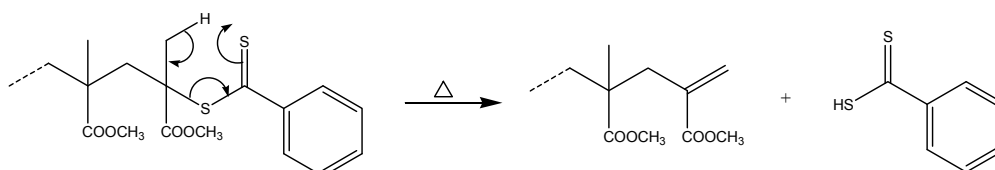


Schéma I-29. Thermolyse d'un PMMA porteur d'un groupement terminal S-dithiobenzoate.²⁵¹

Postma et al.²⁵⁰ ont trouvé que la perte de masse d'un polystyrène portant un groupement S-trithiocarbonate de butyle se situe entre 200°C et 270°C sous azote, à la vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹. La perte de masse associée correspond à la quantité du groupement S-trithiocarbonate de butyle calculée dans le polymère. Le mécanisme de dégradation de ce groupement proposé par ces auteurs est présenté dans le Schéma I-30.

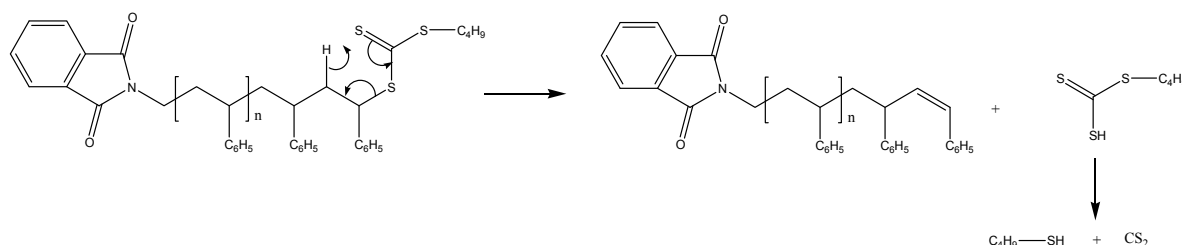


Schéma I-30. Thermolyse d'un PS porteur d'un groupement terminal S-trithiocarbonate.²⁵⁰

L'utilisation du CTA dans la polymérisation du MMA améliore la stabilité thermique du produit car le risque de formation de doubles liaisons terminales et de liaisons « tête – tête », liaisons plus sensibles à chaleur, est diminué.³³⁷

6. CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis de synthétiser les principales informations sur trois aspects du sujet : les revêtements anti-salissures marines, la synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de trialkylsilyle), et les caractéristiques de ces copolymères. Parmi les revêtements anti-salissures marines abordés, nous nous sommes intéressés aux revêtements auto-polissants et « fouling release ». Chaque type de revêtement a ses avantages et ses inconvénients. Les inconvénients de chacun pourraient être surmontés en élaborant un copolymère contenant à la fois les caractéristiques des revêtements auto-polissants et celle des revêtements « fouling release ». Dans ce but, le copolymère à bloc à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de trialkylsilyle) est envisagé. Le bloc PDMS permettra d'obtenir une surface de faible énergie afin de minimiser l'installation des salissures sur cette dernière. Le bloc poly((méth)acrylate de trialkylsilyle), par sa capacité à s'hydrolyser dans l'eau de mer, assurera le maintien de l'épaisseur de la couche lessivée au cours du temps d'immersion. L'étude bibliographique montre une forte probabilité de succès dans la synthèse de ce type de copolymères par le procédé RAFT. Par conséquent, notre étude portera sur la synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS et de poly((méth)acrylate de trialkylsilyle) par le procédé RAFT et l'utilisation de ces copolymères comme liants dans des peintures anti-salissures marines.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4347–4390.
- (2) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *50*, 75–104.
- (3) Li, Y.; Gao, Y. H.; Li, X. S.; Yang, J. Y.; Que, G. H. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2010**, *75*, 550–556.
- (4) Phang, I. Y.; Aldred, N.; Clare, A. S.; Vancso, G. J. *J. R. Soc. Interface* **2008**, *5*, 397–402.
- (5) Terlizzi, A.; Faimali, M. in *Biofouling*; Wiley-Blackwell: Oxford **2010**, U.K.pp 170-184
- (6) Clare, A. S.; Høeg, J. T. *Biofouling* **2008**, *24*, 55–57.
- (7) Hellio, C.; Yebra, D. *Advances in marine antifouling coatings and technologies*; Woodhead ; CRC: Oxford; Boca Raton, **2009**
- (8) Maréchal, J.-P.; Hellio, C. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 4623–4637.
- (9) Callow, M. E.; Fletcher, R. L. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **1994**, *34*, 333–348.
- (10) Anderson, C.; Atlar, M.; Callow, M.; Candries, M.; Milne, A.; Townsin, R. *Proc. Inst. Mar. Eng. Sci. Technol. PART B J. Mar. Des. Oper.* **2003**, *2003*, 11–23.
- (11) Zhao, Q.; Wang, S.; Müller-Steinhagen, H. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *230*, 371–378.
- (12) Dexter, S. C.; Sullivan, J. D.; Williams, J.; Watson, S. W. *Appl. Microbiol.* **1975**, *30*, 298–308.
- (13) Dexter, S. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *70*, 346–354.
- (14) Ista, L. K.; Callow, M. E.; Finlay, J. A.; Coleman, S. E.; Nolasco, A. C.; Simons, R. H.; Callow, J. A.; Lopez, G. P. *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, *70*, 4151–4157.
- (15) Liu, Y.; Zhao, Q. *Biophys. Chem.* **2005**, *117*, 39–45.
- (16) Rittschof, D.; Costlow, J. D. *Scientia Marina.* **1989**, *53*(2,3), 411-416.
- (17) Huggett, M. J.; Nedved, B. T.; Hadfield, M. G. *Biofouling* **2009**, *25*, 387–399.
- (18) Gerhart, D. J.; Rittschof, D.; Hooper, I. R.; Eisenman, K.; Meyer, A. E.; Baier, R. E.; Young, C. *Biofouling* **1992**, *5*, 251–259.
- (19) Holm, E. R.; Cannon, G.; Roberts, D.; Schmidt, A. R.; Sutherland, J. P.; Rittschof, D. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **1997**, *215*, 189–203.
- (20) Dahlström, M.; Jonsson, H.; Jonsson, P. R.; Elwing, H. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **2004**, *305*, 223–232.
- (21) Callow, M. E.; Callow, J. A.; Ista, L. K.; Coleman, S. E.; Nolasco, A. C.; López, G. P. *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 3249–3254.
- (22) Finlay, J. A.; Callow, M. E.; Ista, L. K.; Lopez, G. P.; Callow, J. A. *Integr. Comp. Biol.* **2002**, *42*, 1116–1122.
- (23) Holland, R.; Dugdale, T. M.; Wetherbee, R.; Brennan, A. B.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E. *Biofouling* **2004**, *20*, 323–329.
- (24) Molino, P. J.; Campbell, E.; Wetherbee, R. *Biofouling* **2009**, *25*, 685–694.
- (25) Brady, R. F.; Singer, I. L. *Biofouling* **2000**, *15*, 73–81.
- (26) Fletcher, R. L.; Callow, M. E. *Br. Phycol. J.* **1992**, *27*, 303–329.
- (27) Howell, D.; Behrends, B. *Biofouling* **2006**, *22*, 401–410.

- (28) Candries, M.; Atlar, M.; Anderson, C. D. Proceedings of the Protective Coatings Europe 2001 Conference, 2001, 273.
- (29) Dürr, S.; Watson, D. I. In *Biofouling*; Dürr, S.; Thomason, J. C., Eds.; Wiley-Blackwell, **2009**; pp. 267–287.
- (30) Delauney, L.; Compère, C.; Lehaitre, M. *Ocean Sci.* **2010**, *6*, 503–511.
- (31) Kerr, A.; Cowling, M. J.; Beveridge, C. M.; Smith, M. J.; Parr, A. C. S.; Head, R. M.; Davenport, J.; Hodgkiss, T. *Environ. Int.* **1998**, *24*, 331–343.
- (32) Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. M. *Biofouling* **2011**, *27*, 87–98.
- (33) Langumier, M.; Sabot, R.; Sablé, S.; Jeannin, M.; Dheilly, A.; Lanneluc, I.; Refait, P. *Matér. Tech.* **2010**, *98*, 81–89.
- (34) Piola, R. F.; Dafforn, K. A.; Johnston, E. L. *Biofouling* **2009**, *25*, 633–644.
- (35) Salta, M.; Wharton, J. A.; Stoodley, P.; Dennington, S. P.; Goodes, L. R.; Werwinski, S.; Mart, U.; Wood, R. J. K.; Stokes, K. R. *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 4729–4754.
- (36) Alzieu, C. In *Tributyltin: A case study of an environmental contaminant*; Cambridge Environmental Chemistry Series; Cambridge University Press, **1996**.
- (37) Alzieu, C. *Ocean Coast. Manag.* **1998**, *40*, 23–36.
- (38) Omae, I. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3431–3448.
- (39) Martínez, K.; Ferrer, I.; Hernando, M. D.; Fernández-Alba, A. R.; Marcé, R. M.; Borrull, F.; Barceló, D. *Environ. Technol.* **2001**, *22*, 543–552.
- (40) Ytreberg, E.; Karlsson, J.; Eklund, B. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 2459–2466.
- (41) Turley, P. A.; Fenn, R. J.; Ritter, J. C. *Biofouling* **2000**, *15*, 175–182.
- (42) Guardiola, F. A.; Cuesta, A.; Meseguer, J.; Esteban, M. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 1541–1560.
- (43) Van Wezel, A. P.; van Vlaardingen, P. *Aquat. Toxicol.* **2004**, *66*, 427–444.
- (44) Wang, J.; Shi, T.; Yang, X.; Han, W.; Zhou, Y. *Chemosphere* **2014**, *104*, 85–90.
- (45) Clare, A. S. *Biofouling* **1996**, *9*, 211–229.
- (46) Rittschof, D. *Biofouling* **2000**, *15*, 119–127.
- (47) Qian, P.-Y.; Xu, Y.; Fusetani, N. *Biofouling* **2010**, *26*, 223–234.
- (48) Almeida, E.; Diamantino, T. C.; de Sousa, O. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59*, 2–20.
- (49) Bressy, C.; Margaillan, A.; Faÿ, F.; Linossier, I.; Vallée-Réhel, K. In *Advances in marine antifouling coatings and technologies*; C. Hellio and D. M. Yebra; Woodhead Publishing **2009**; pp. 445–491.
- (50) Bressy, C.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66*, 400–405.
- (51) Bressy, C.; NGuyen, M. N.; Tanguy, B.; Ngo, V. G.; Margaillan, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1260–1268.
- (52) Xie, L.; Hong, F.; He, C.; Ma, C.; Liu, J.; Zhang, G.; Wu, C. *Polymer* **2011**, *52*, 3738–3744.
- (53) LEJARS, M. Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT. Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC, Université du Sud Toulon Var, 2012.
- (54) Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3282–3292.

- (55) Arimura H, Hiyoshi S, Nakamura N, Tsuboi M (2002), Chugoku Marine Paints, Patent EP 1 201 700.
- (56) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5680–5689.
- (57) Omoto H, Takahashi T, Hayashi H, Tanabe T, Tanabe H, Taki T, Iwase Y, Yokochi C, Nishimoto M, Arias Codolar S, Pedersen M S, Badia A S, Buchwald F (2003), Hempels Skibsfarve Fab J C ; Dainippon Toryo KK, Patent WO 03/027194.
- (58) Humbert-Vandenabeele, M. Organotitanate polymers: synthesis, characterisation, applications, Université du Sud Toulon Var, 1996.
- (59) Camail, M.; Humbert, M.; Margaillan, A.; Riondel, A.; Vernet, J. L. *Polymer* **1998**, *39*, 6525–6531.
- (60) Camail, M.; Humbert, M.; Margaillan, A.; Vernet, J. L. *Polymer* **1998**, *39*, 6533–6539.
- (61) Cerf M and Senff H (2002); Atofina, Patent WO 02/38627.
- (62) Tuneta, K.; Hokamura, S.; Takahashi, T.; Hayashi, H.; Tanabe, T.; Tanabe, H.; Iwase, Y.; Yokochi, C.; Pedersen, M.; Buchwald, F.; Elbro, H.; Codolar, S.; Gladwin, T.; Lam, P., Hempels Skibsfarve Fab J C ; Dainippon Toryo KK , Patent WO/2001/060932.
- (63) Langlois, V.; Vallee-Rehel, K.; Peron, J. J.; le Borgne, A.; Walls, M.; Guerin, P. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 411–417.
- (64) Faÿ, F.; Linossier, I.; Langlois, V.; Renard, E.; Vallée-Réhel, K. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 851–857.
- (65) Faÿ, F.; Linossier, I.; Langlois, V.; Vallée-Rehel, K. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1751–1758.
- (66) Fay, F.; Linossier, I.; Langlois, V.; Vallee-Rehel, K.; Krasko, M. Y.; Domb, A. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3768–3777.
- (67) Faÿ, F.; Renard, E.; Langlois, V.; Linossier, I.; Vallée-Rehel, K. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4800–4813.
- (68) Samui, A. B.; Chavan, J. G.; Hande, V. R. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *57*, 301–306.
- (69) Hugues, C.; Bressy, C.; Bartolomeo, P.; Margaillan, A. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 319–326.
- (70) Arias Codolar S, Elbro H, Pedersen M, Gladwin T, Buchwald F (2000), Patent WO 00/77103.
- (71) Bressy, C.; Hellio, C.; Maréchal, J. P.; Tanguy, B.; Margaillan, A. *Biofouling* **2010**, *26*, 769–777.
- (72) Yonehara, Y.; Yamashita, H.; Kawamura, C.; Itoh, K. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *42*, 150–158.
- (73) Osamu I.; Shigeo N (1997).; Kansai paint co Ltd, Patent GB 2 311 070.
- (74) Green G.; Reid J.; Arnold D.; Hunter J (1991); Courtaulds Coatings Holdings, Patent EP 0530205.
- (75) Fox J.; Finnie A. A. (2000); Akzo Nobel NV, Patent WO 00/43460.
- (76) Kuo P L.; Chuang T.; F.; (1996); Yung Chi Paint & Varnish MFG C, Patent US 5 545 823.
- (77) Faÿ, F.; Linossier, I.; Peron, J. J.; Langlois, V.; Vallée-Rehel, K. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *60*, 194–206.
- (78) Carteau, D.; Vallée-Réhel, K.; Linossier, I.; Quiniou, F.; Davy, R.; Compère, C.; Delbury, M.; Faÿ, F. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 485–493.
- (79) Azemar, F.; Faÿ, F.; Réhel, K.; Linossier, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a–n/a.
- (80) Börve, A.; Dahling, M.; Aukrust, I. R. F.; Rakos, L.; Neset, S. M., Jotun AS, Patent WO/2004/096927.

- (81) Lasne-Deschamps, A.-C.; Faÿ, F.; Sire, O.; Linossier, I.; Vallée-Réhel, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 1592–1600.
- (82) Noel, R., Patent FR2562554.
- (83) Olsen, S. M.; Pedersen, L. T.; Laursen, M. H.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Biofouling* **2007**, *23*, 369–383.
- (84) Kristensen, J. B.; Meyer, R. L.; Laursen, B. S.; Shipovskov, S.; Besenbacher, F.; Poulsen, C. H. *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 471–481.
- (85) Olsen, S. M.; Pedersen, L. T.; Hermann, M. H.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. In *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*; Hellio, C.; Yebra, D., Eds.; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; Woodhead Publishing, **2009**; pp. 623–643.
- (86) Bers, A. V.; Wahl, M. *Biofouling* **2004**, *20*, 43–51.
- (87) Scardino, A. J.; de Nys, R. *Biofouling* **2011**, *27*, 73–86.
- (88) Baum, C.; Meyer, W.; Stelzer, R.; Fleischer, L.-G.; Siebers, D. *Mar. Biol.* **2002**, *140*, 653–657.
- (89) Schumacher, J. F.; Carman, M. L.; Estes, T. G.; Feinberg, A. W.; Wilson, L. H.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Finlay, J. A.; Brennan, A. B. *Biofouling* **2007**, *23*, 55–62.
- (90) Schumacher, J. F.; Aldred, N.; Callow, M. E.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Clare, A. S.; Brennan, A. B. *Biofouling* **2007**, *23*, 307–317.
- (91) Carman, M. L.; Estes, T. G.; Feinberg, A. W.; Schumacher, J. F.; Wilkerson, W.; Wilson, L. H.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Brennan, A. B. *Biofouling* **2006**, *22*, 11–21.
- (92) Scardino, A.; De Nys, R.; Ison, O.; O'Connor, W.; Steinberg, P. *Biofouling* **2003**, *19*, 221–230.
- (93) Berntsson, K. M.; Jonsson, P. R.; Lejhall, M.; Gatenholm, P. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **2000**, *251*, 59–83.
- (94) Hoipkemeier-Wilson, L.; Schumacher, J. F.; Carman, M. L.; Gibson, A. L.; Feinberg, A. W.; Callow, M. E.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Brennan, A. B. *Biofouling* **2004**, *20*, 53–63.
- (95) Scheuerman, T. R.; Camper, A. K.; Hamilton, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208*, 23–33.
- (96) Vladkova, T. **2007**, *42*, 239–256.
- (97) Scardino, A. J.; Harvey, E.; De Nys, R. *Biofouling* **2006**, *22*, 55–60.
- (98) Scardino, A. J.; Guenther, J.; de Nys, R. *Biofouling* **2008**, *24*, 45–53.
- (99) Genzer, J.; Efimenko, K. *Biofouling* **2006**, *22*, 339–360.
- (100) Efimenko, K.; Finlay, J.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Genzer, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1031–1040.
- (101) Scardino, A. J. In *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*; Hellio, C.; Yebra, D., Eds.; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; Woodhead Publishing, **2009**; pp. 664–692.
- (102) Schultz, M. P.; Kavanagh, C. J.; Swain, G. W. *Biofouling* **1999**, *13*, 323–335.
- (103) Brady, R. F. *Def. Sci. J.* **2005**, *55*, 75–81.
- (104) Chaudhury, M. K.; Finlay, J. A.; Chung, J. Y.; Callow, M. E.; Callow, J. A. *Biofouling* **2005**, *21*, 41–48.
- (105) Singer, I. L.; Kohl, J. G.; Patterson, M. *Biofouling* **2000**, *16*, 301–309.

- (106) Kohl, J. G.; Singer, I. L. *Prog. Org. Coat.* **1999**, *36*, 15–20.
- (107) Wendt, D. E.; Kowalke, G. L.; Kim, J.; Singer, I. L. *Biofouling* **2006**, *22*, 1–9.
- (108) Beigbeder, A.; Degee, P.; Conlan, S.; Mutton, R.; Clare, A.; Pettitt, M.; Callow, M.; Callow, J.; Dubois, P. *Biofouling* **2008**, *24*, 291–302.
- (109) Al-Juhni, A. A.; Newby, B.-M. Z. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *56*, 135–145.
- (110) Feinberg, A. W.; Gibson, A. L.; Wilkerson, W. R.; Seegert, C. A.; Wilson, L. H.; Zhao, L. C.; Baney, R. H.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Brennan, A. B. In *Synthesis and properties of silicones and siliconemodified materials*. ACS Symp. Series; **2003**; Vol. 838, pp. 196–211.
- (111) Truby, K.; Wood, C.; Stein, J.; Cella, J.; Carpenter, J.; Kavanagh, C.; Swain, G.; Wiebe, D.; Lapota, D.; Meyer, A.; Holm, E.; Wendt, D.; Smith, C.; Montemarano, J. *Biofouling* **2000**, *15*, 141–150.
- (112) Gibson, A. L.; Wilson, L. H.; Wilkerson, W. R.; Feinberg, A. W.; Seegert, C. A.; Baney, R. H.; Brennan, A. B. *MRS Online Proc. Libr.* **2001**, *711*, null–null.
- (113) Arce, F. T.; Avci, R.; Beech, I. B.; Cooksey, K. E.; Wigglesworth-Cooksey, B. *Langmuir* **2006**, *22*, 7217–7225.
- (114) Kohl, J. G.; Bolstes, R. N. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *41*, 135–141.
- (115) Cassé, F.; Swain, G. W. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2006**, *57*, 179–185.
- (116) Molino, P. J.; Childs, S.; Eason Hubbard, M. R.; Carey, J. M.; Burgman, M. A.; Wetherbee, R. *Biofouling* **2009**, *25*, 149–162.
- (117) Schultz, M. P. *Biofouling* **2007**, *23*, 331–341.
- (118) Schultz, M. P.; Swain, G. W. *Biofouling* **2000**, *15*, 129–139.
- (119) Thorlaksen, P. C. W., Hempel AS, Patent WO/2013/000478.
- (120) Thorlaksen, P. C. W.; Blom, A.; Yebra, D. M.; Hempel AS, Patent WO/2013/000479.
- (121) Sundaram, H. S.; Cho, Y.; Dimitriou, M. D.; Weinman, C. J.; Finlay, J. A.; Cone, G.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Kramer, E. J.; Ober, C. K. *Biofouling* **2011**, *27*, 589–602.
- (122) Marabotti, I.; Morelli, A.; Orsini, L. M.; Martinelli, E.; Galli, G.; Chiellini, E.; Lien, E. M.; Pettitt, M. E.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Conlan, S. L.; Mutton, R. J.; Clare, A. S.; Kocijan, A.; Donik, C.; Jenko, M. *Biofouling* **2009**, *25*, 481–493.
- (123) Martinelli, E.; Suffredini, M.; Galli, G.; Glisenti, A.; Pettitt, M. E.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Williams, D.; Lyall, G. *Biofouling* **2011**, *27*, 529–541.
- (124) Martinelli, E.; Sarvothaman, M. K.; Alderighi, M.; Galli, G.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J. A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2677–2686.
- (125) Thomas, J.; Choi, S.-B.; Fjeldheim, R.; Boudjouk, P. *Biofouling* **2004**, *20*, 227–236.
- (126) Majumdar, P.; Crowley, E.; Htet, M.; Stafslie, S. J.; Daniels, J.; VanderWal, L.; Chisholm, B. J. *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 298–309.
- (127) Majumdar, P.; Lee, E.; Patel, N.; Stafslie, S. J.; Daniels, J.; Chisholm, B. J. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, *5*, 405–417.
- (128) Walters, P. A.; Abbott, E. A.; Isquith, A. J. *Appl. Microbiol.* **1973**, *25*, 253–256.
- (129) Mellouki, A.; Bianchi, A.; Perichaud, A.; Sauvet, G. *Mar. Pollut. Bull.* **1989**, *20*, 612–615.

- (130) Jiang, S.; Xue, H.; Chen, S.; UNIV Washington. Patent WO/2009/067565.
- (131) Plehiers, M.; Gillard, M.; Sigmakalon B V. Patent EP1614722.
- (132) Plehiers, M.; Vos, M.; Gillard, M.; Sigma Coatings BV. Patent EP1427736.
- (133) Bressy, C. S.; Lejars, M. A.; Margaillan, A. P.; Vos, M.; Gillard, M., PPG Coatings Europ B V. Patent WO2013190121 A1.
- (134) Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2109–2117.
- (135) Kipping, F. S.; Lloyd, L. L. *J. Chem. Soc. Trans.* **1901**, *79*, 449–459.
- (136) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond: An Introduction to Modern Structural Chemistry*; The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**.
- (137) Stone, F. G. A.; Seyferth, D. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 112–118.
- (138) Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *High temperature siloxane elastomers*; Huthig & Wepf Verlag, **1990**.
- (139) Mark James E. In *Silicon-Based Polymer Science*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, **1989**; Vol. 224, pp. 47–68.
- (140) Grigoros Stelian; Lane Thomas H. In *Silicon-Based Polymer Science*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, **1989**; Vol. 224, pp. 125–144.
- (141) In *Chemistry and Technology of Silicones*; NOLL, W., Ed.; Academic Press, **1968**; pp. 1–23.
- (142) Yilgör, İ.; McGrath, J. E. In *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, **1988**; pp. 1–86.
- (143) Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane polymers*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J., **1993**.
- (144) Hurd, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 364–370.
- (145) Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1233–1277.
- (146) Lamba, N. M. K.; Woodhouse, K. A.; Cooper, S. L.; Lelah. *Polyurethanes in biomedical applications*; CRC Press: Boca Raton, **1998**.
- (147) Yilgör, E.; Yilgör, I. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *36*, 1165–1195
- (148) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers*. A John Wiley & Sons, **2003**.
- (149) Jones, R. G.; Ando, W.; Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*; Springer, **2001**.
- (150) Ninago, M. D.; Satti, A. J.; Ciolino, A. E.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A.; Sanz, A.; Nogales, A.; Rueda, D. R. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3119–3127.
- (151) Malhotra, S. L.; Bluhm, T. L.; Deslandes, Y. *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 391–397.
- (152) Bajaj, P.; Varshney, S. K.; Misra, A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 295–309.
- (153) Küçükyavuz, S.; Küçükyavuz, Z.; Erdoğan, G. *Polymer* **1990**, *31*, 379–382.
- (154) Lee, J.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2095–2100.
- (155) Ciolino, A. E.; Gómez, L. R.; Vega, D. A.; Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Polymer* **2008**, *49*, 5191–5194.

- (156) Ciolino, A. E.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2726–2733.
- (157) Ni, Y.; Rulkens, R.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114.
- (158) Nugay, N.; Küçükyavuz, Z.; Küçükyavuz, S. *Polymer* **1993**, *34*, 4649–4654.
- (159) Stehlíček, J.; Tuzar, Z.; Kazmierski, K.; Šebenda, J.; Chojnowski, J. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 509–513.
- (160) Rached, R.; Hoppe, S.; Jonquieres, A.; Lochon, P.; Pla, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 2818–2831.
- (161) Gädda, T. M.; Weber, W. P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3629–3639.
- (162) Bauer, J.; Hüsing, N.; Kickelbick, G. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1539–1551.
- (163) Boehm, P.; Mondeshki, M.; Frey, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1861–1867.
- (164) S. G. Durgar'yan, V. G. F. *Polym. Sci. USSR* **1986**, *28*, 364–370.
- (165) Gladkova, N. K.; Durgar'yan, S. G. *Polym. Sci. USSR* **1984**, *26*, 1642–1648.
- (166) Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6993–6997.
- (167) Maheshwari, S.; Tsapatsis, M.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6638–6646.
- (168) Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- (169) Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245–5254.
- (170) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- (171) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- (172) Sciannamea, V.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126.
- (173) Grubbs, R. B. *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 104–137.
- (174) Hodgson, J. L.; Roskop, L. B.; Gordon, M. S.; Lin, C. Y.; Coote, M. L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10458–10466.
- (175) Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Morozov, S. V.; Bagryanskaya, E. G. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6828–6842.
- (176) Lessard, B.; Tervo, C.; Marić, M. *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 245–256.
- (177) Kaim, A.; Pietrasik, K.; Stokłosa, T. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 519–527.
- (178) Miura, Y.; Hirota, K.; Moto, H.; Yamada, B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8356–8362.
- (179) Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; Zhang, X.; Gaynor, S. G.; Metzner, Z. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955–5957.
- (180) Miura, Y.; Sakai, Y.; Taniguchi, I. *Polymer* **2003**, *44*, 603–611.
- (181) Miura, Y.; Miyake, K. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6153–6165.
- (182) Morgan, A. M.; Pollack, S. K.; Beshah, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4238–4246.
- (183) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (184) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572–7573.

- (185) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- (186) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (187) *controlled and living polymerizations*; Axel H. E. Müller and Krzysztof Matyjaszewski.
- (188) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (189) Chen, X.-P.; Padias, A. B.; Hall. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3514–3516.
- (190) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14156–14165.
- (191) Rosen, B. M.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5069–5119.
- (192) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Monteiro, M.; Barboiu, B.; Weichold, O.; Asandei, A. D.; Mitchell, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4940–4941.
- (193) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Weichold, O. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3283–3299.
- (194) Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Bell, C. A.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8365–8371.
- (195) Nguyen, N. H.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5629–5638.
- (196) Fleischmann, S.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1190–1196.
- (197) Fleischmann, S.; Percec, V. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2243–2250.
- (198) Waldron, C.; Zhang, Q.; Li, Z.; Nikolaou, V.; Nurumbetov, G.; Godfrey, J.; McHale, R.; Yilmaz, G.; Randev, R. K.; Girault, M.; McEwan, K.; Haddleton, D. M.; Droesbeke, M.; Haddleton, A. J.; Wilson, P.; Simula, A.; Collins, J.; Lloyd, D. J.; Burns, J. A.; Summers, C.; Houben, C.; Anastasaki, A.; Li, M.; Becer, C. R.; Kiviahio, J. K.; Risangud, N. *Polym. Chem.* **2013**, *5*, 57–61.
- (199) Yang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1728–1734.
- (200) Shen, Y.; Zhu, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8603–8609.
- (201) Hong, S. C.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5099–5102.
- (202) Duquesne, E.; Degée, P.; Habimana, J.; Dubois, P. *Chem. Commun.* **2004**, 640–641.
- (203) Nakagawa, Y.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Polymer* **1998**, *39*, 5163–5170.
- (204) Brown, D. A.; Price, G. J. *Polymer* **2001**, *42*, 4767–4771.
- (205) Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8760–8767.
- (206) Peng, H.; Cheng, S.; Feng, L.; Fan, Z. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 833–837.
- (207) Peng, H.; Cheng, S.; Fan, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3764–3770.
- (208) Huan, K.; Bes, L.; Haddleton, D. M.; Khoshdel, E. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1833–1842.
- (209) Bes, L.; Huan, K.; Khoshdel, E.; Lowe, M. J.; McConville, C. F.; Haddleton, D. M. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 5–13.
- (210) Peng, H.; Cheng, S.; Fan, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 532–538.

- (211) Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 411–417.
- (212) Hong, S. C.; Lutz, J.-F.; Inoue, Y.; Strissel, C.; Nuyken, O.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1075–1082.
- (213) Luo, Z.; He, T. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 931–942.
- (214) Kurjata, J.; Chojnowski, J.; Yeoh, C.-T.; Rossi, N. A. A.; Holder, S. J. *Polymer* **2004**, *45*, 6111–6121.
- (215) Luo, Z.; He, T.; Yu, H.; Dai, L. *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 398–406.
- (216) Duquesne, E.; Habimana, J.; Degée, P.; Dubois, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1116–1125.
- (217) Luo, Z.-H.; Yu, H.-J.; He, T.-Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1201–1208.
- (218) Jiang, Y.; Shi, H.; Cai, M.; Liang, Y.; Li, B.; Zhang, H.; Song, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 247–252.
- (219) Muppalla, R.; Jewrajka, S. K. *Polymer* **2012**, *53*, 1453–1464.
- (220) Zhou, H.-M.; Cheng, H.; Luo, Z.-H. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 1475–1486.
- (221) Wang, H.; Tao, Q.; Wang, J.; Khoshdel, E. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 798–806.
- (222) Chiefari, J.; Chong, Y. K. (Bill); Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (223) Alberti, A.; Benaglia, M.; Laus, M.; Sparnacci, K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7911–7914.
- (224) Laus, M.; Papa, R.; Sparnacci, K.; Alberti, A.; Benaglia, M.; Macciantelli, D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7269–7275.
- (225) Coote, M. L.; Henry, D. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1415–1433.
- (226) Destarac, M.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Vuong, C.-T.; Zard, S. Z. *Macromolecules* **2006**, *39*, 912–914.
- (227) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23–32.
- (228) Vana, P.; Albertin, L.; Barner, L.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4032–4037.
- (229) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379–410.
- (230) De Brouwer, H.; Schellekens, M. A. J.; Klumperman, B.; Monteiro, M. J.; German, A. L. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3596–3603.
- (231) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
- (232) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; Mcleary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809–5831.
- (233) NGUYEN, M. N. Synthèse d’homo – et co-polymères à base de méthacrylate silyle par le procédé RAFT. Application pour peintures autopolissantes et antisalissures, Université du Sud Toulon Var, 2006.

- (234) Mueller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326–4333.
- (235) Monteiro, M. J. J. *Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3189–3204.
- (236) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104–116.
- (237) Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321–5342.
- (238) Guan, C.-M.; Luo, Z.-H.; Qiu, J.-J.; Tang, P.-P. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1582–1593.
- (239) Chong,) Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074.
- (240) Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Thang, S. *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 209–212.
- (241) Chong,) Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256–2272.
- (242) Kubo, K.; Goto, A.; Sato, K.; Kwak, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2005**, *46*, 9762–9768.
- (243) Bathfield, M.; D’Agosto, F.; Spitz, R.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2546–2547.
- (244) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, (Bill) YK; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993–1001.
- (245) Szablan, Z.; Toy, A. A.; Davis, T. P.; Hao, X.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2432–2443.
- (246) Zhang, X.; Boisson, F.; Colombani, O.; Chassenieux, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2014**, *47*, 51–60.
- (247) Millard, P.-E.; Barner, L.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 821–828.
- (248) McLeary, J. B.; Klumperman, B. *Soft Matter* **2006**, *2*, 45–53.
- (249) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9–25.
- (250) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O’Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371–5374.
- (251) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 755–762.
- (252) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O’Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5293–5306.
- (253) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O’Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5307–5318.
- (254) Wadley, M. L.; Cavicchi, K. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 635–640.
- (255) Staisch, I. Novel siloxane block copolymers, The University of Stellenbosch, 2008.
- (256) Guan, C.-M.; Luo, Z.-H.; Tang, P.-P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 3283–3290.
- (257) Karunakaran, R.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4284–4290.
- (258) Pai, T. S. ; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Polymer* **2004**, *45*, 4383–4389.
- (259) Pavlović, D.; Linhardt, J. G.; Künzler, J. F.; Shipp, D. A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7033–7048.

- (260) Fechtig, B.; Peter, H.; Bickel, H.; Vischer, E. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1108–1119.
- (261) Corey, E. J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190–6191.
- (262) Camail, M.; Durand, P.; Gedoux, B.; Margaillan, A.; Vernet, J. L. *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 335–339.
- (263) Durand, P.; Margaillan, A.; Camail, M.; Vernet, J. *Polymer* **1994**, *35*, 4392–4396.
- (264) Patrickios, C. S.; Hertler, W. R.; Abbott, N. L.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 930–937.
- (265) Ishitake, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9108–9117.
- (266) Charles, L.; Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *311*, 31–39.
- (267) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *Polymer* **2009**, *50*, 3086–3094.
- (268) Shinoda, H.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3186–3194.
- (269) Lutz, J.-F.; Jahed, N.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1939–1952.
- (270) Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1176–1181.
- (271) Shi, A.-C. In *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; Hamley, I. W., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, **2004**; pp. 265–293.
- (272) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **2008**, *52*, 32–38.
- (273) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- (274) Adhikari, R.; Michler, G. H. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 949–986.
- (275) Hamley, I. W. *The physics of block copolymers*; Oxford University Press, 1998.
- (276) Hamley, I. W. *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, **2004**.
- (277) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- (278) Botiz, I.; Darling, S. B. *Mater. Today* **2010**, *13*, 42–51.
- (279) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- (280) Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.
- (281) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, *44*, 6725–6760.
- (282) Ma, M.; Hill, R. M.; Lowery, J. L.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C. *Langmuir* **2005**, *21*, 5549–5554.
- (283) Valle-Carrandi, L. del; Alegría, A.; Colmenero, J. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2010**, *189*, 257–261.
- (284) Ciolino, A.; Sakellariou, G.; Pantazis, D.; Villar, M. A.; Vallés, E.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1579–1590.
- (285) Childs, M. A.; Matlock, D. D.; Dorgan, J. R.; Ohno, T. R. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 526–537.
- (286) Rodwogin, M. D.; Spanjers, C. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 725–732.
- (287) Almdal, K.; Mortensen, K.; Ryan, A. J.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5940–5947.
- (288) Hernandez, R.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5441–5449.
- (289) Choi, T.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. *Polymer* **2010**, *51*, 4375–4382.

- (290) Chu, J. H.; Rangarajan, P.; Adams, J. L.; Register, R. A. *Polymer* **1995**, *36*, 1569–1575.
- (291) Nose, T. *Polymer* **1995**, *36*, 2243–2248.
- (292) Förster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schellbach, C.; Meyer, A.; Funari, S. S.; Mulvaney, P.; Knott, R. J. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347–1360.
- (293) Rosati, D.; Perrin, M.; Navard, P.; Harabagiu, V.; Pinteala, M.; Simionescu, B. C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4301–4308.
- (294) Young, T. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*; W. Bowyer and J. Nichols for Lockyer Davis, printer to the Royal Society, **1805**.
- (295) Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1950**, *5*, 514–531.
- (296) Good, W. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *44*, 63–71.
- (297) W. A. ZISMAN. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Advances in Chemistry; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **1964**; Vol. 43, pp. 1–51.
- (298) Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2538–2541.
- (299) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (300) Van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 35–64.
- (301) Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994.
- (302) Cassie, A. B. D. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *3*, 11–16.
- (303) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546–551.
- (304) Meglio, J.-M. D. *EPL Europhys. Lett.* **1992**, *17*, 607.
- (305) Marmur, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *50*, 121–141.
- (306) Bertini, F.; Audisio, G.; Zuev, V. V. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89*, 233–239.
- (307) Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. *Macromolecules* **1985**, *18*, 131–138.
- (308) Pielichowski, K.; Njuguna, J. *thermal degradation of polymeric materials*; Rapra Technology, **2005**.
- (309) Thomas, T. H.; Kendrick, T. C. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **1969**, *7*, 537–549.
- (310) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2395–2402.
- (311) Grassie, N.; Macfarlane, I. G. *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 875–884.
- (312) Radhakrishnan, T. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 441–450.
- (313) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lageard, M. *Polymer* **2002**, *43*, 2011–2015.
- (314) Yilgor, I.; Yilgor, E. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 525–532.
- (315) Grassie, N.; Francey, K. F.; Macfarlane, I. G. *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *2*, 67–83.
- (316) Grassie, N.; Francey, K. F. *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *2*, 53–66.
- (317) Visser, S. A.; Hewitt, C. E.; Binga, T. D. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1679–1689.
- (318) Cox, J. M.; Wright, B. A.; Wright, W. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8*, 2935–2950.
- (319) Lin Shaow B. In *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, **1995**; Vol. 603, pp. 37–51.
- (320) Chang, T. C.; Chen, H. B.; Chiu, Y. S.; Ho, S. Y. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *57*, 7–14.

- (321) Zhou, Y.-N.; Cheng, H.; Luo, Z.-H. *AIChE J.* **2013**, *59*, 4780–4793.
- (322) Czech, Z.; Peřech, R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *101*, 309–313.
- (323) Ferriol, M.; Gentilhomme, A.; Cochez, M.; Oget, N.; Mieloszynski, J. L. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79*, 271–281.
- (324) Manring, L. E. *Macromolecules* **1988**, *21*, 528–530.
- (325) Manring, L. E.; Sogah, D. Y.; Cohen, G. M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4652–4654.
- (326) Manring, L. E. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2673–2677.
- (327) Manring, L. E. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3304–3309.
- (328) Ngo, V. G. Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: Synthèse et caractérisation, Université du Sud Toulon Var, **2011**.
- (329) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2160–2168.
- (330) Laachachi, A.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Leroy, E.; Lopez Cuesta, J. M.; Oget, N. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 641–646.
- (331) Vodnik, V. V.; Vuković, J. V.; Nedeljković, J. M. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 847–851.
- (332) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8087–8092.
- (333) Troitskii, B. B.; Troitskaya, L. S.; Dmitriev, A. A.; Yakhnov, A. S. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1073–1084.
- (334) Song, J.; Fischer, C.-H.; Schnabel, W. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, *36*, 261–266.
- (335) Legge, T. M.; Slark, A. T.; Perrier, S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6980–6987.
- (336) Zhou, Y.; He, J.; Li, C.; Hong, L.; Yang, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8446–8457.
- (337) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 463–473.

Chapitre II

SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS

Sommaire

1. INTRODUCTION	101
2. CHOIX DE L'AGENT DE TRANSFERT DE CHAÎNE (CTA)	102
3. SYNTHÈSE DE MACRO-AGENTS DE CHAÎNE (MACRO-CTAS)	106
3.1. Choix de la méthode de synthèse du macro-CTA	107
3.2. Optimisation des conditions réactionnelles.....	108
3.3. Purification	112
3.4. Détermination structurale des macro-CTAs	114
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈSES À BLOCS.....	118
4.1. Synthèse de copolymères à blocs PDMS- <i>bloc</i> -PMASi	118
4.2. Synthèse de copolymères à bloc PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	125
5. CONCLUSIONS	136
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138
7. ANNEXES.....	140

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur la synthèse de copolymères diblocs et triblocs à base de méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle (MASi) par le procédé RAFT. Des macro-agents de transfert de chaîne (macro-CTAs) de type trithiocarbonates, porteurs d'une chaîne de poly(diméthylsiloxane) (PDMS), sont utilisés pour synthétiser des copolymères combinant deux propriétés : (i) une capacité à s'hydrolyser et à s'éroder de manière contrôlée (caractère auto-polissant, SP, « self-polishing » en anglais) apportée par les unités monomères MASi, et (ii) une faible énergie de surface apportée par les unités diméthylsiloxanes (DMS). Le méthacrylate de *n*-butyle (BMA) est également utilisé comme *co*-monomère pour améliorer les propriétés filmogènes des revêtements. Les structures chimiques des différents monomères et réactifs sont représentées en Figure II-1.

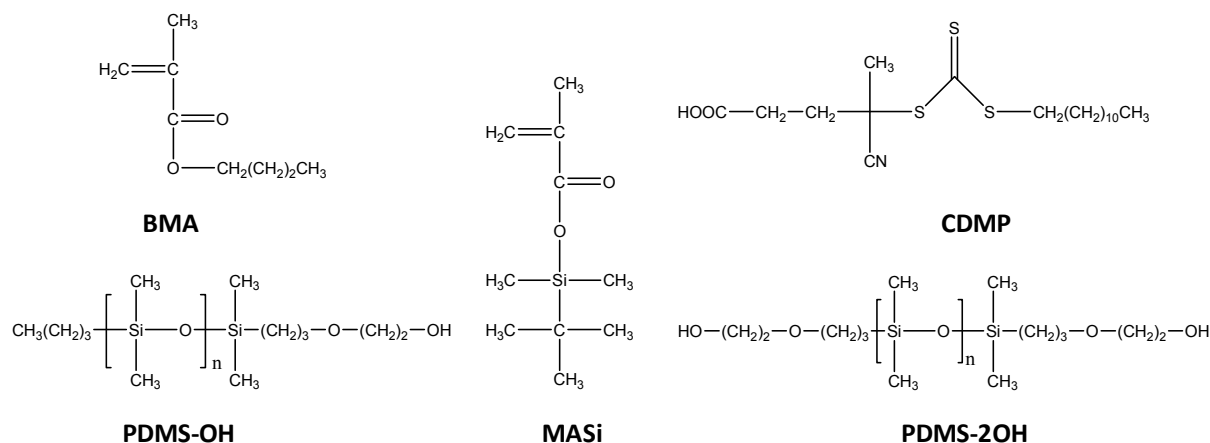


Figure II-1. Structure chimique des monomères et réactifs utilisés.

La première partie de l'étude est consacrée à la sélection de l'agent de transfert de chaîne (CTA) par un suivi de cinétique de polymérisation du MASi.

La deuxième partie porte sur la synthèse de macro-CTAs à partir de PDMS mono- et di-hydroxylés de masses molaires de l'ordre de 1000 g.mol⁻¹ (PDMS 1k), 5000 g.mol⁻¹ (PDMS 5k) et 10000 g.mol⁻¹ (PDMS 10k). Ces valeurs de masse molaire sont données par le fournisseur. Plusieurs essais ont été réalisés afin d'obtenir des degrés d'avancement de réaction de 100%.

La troisième partie traite de la polymérisation du MASi en présence de macro-CTAs monofonctionnels. Elle consiste notamment à mettre en évidence le caractère contrôlé de la polymérisation par le suivi de la consommation du monomère lors de la réaction, de l'évolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion en monomère. L'influence de la longueur des chaînes PDMS du macro-CTA sur la vitesse de polymérisation du MASi, et la détermination de la constante globale de la vitesse de polymérisation du MASi en présence du CDMP ont été également abordées dans cette partie.

Dans la dernière partie, des copolymères diblocs de type AB et triblocs de type ABA sont synthétisés. Le bloc A est constitué de poly(méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyl-*stat*-méthacrylate de *n*-butyle) (P(MASi-*stat*-BMA)) et le bloc B de poly(diméthylsiloxane). Le contrôle de la copolymérisation a été étudié. Les rapports de réactivité du MASi et du BMA en présence ou en absence de l'agent de transfert de chaîne ont été déterminés.

Les produits obtenus ont été caractérisés par spectrométries par résonance du proton et du carbone (RMN-¹H, RMN-¹³C), et par chromatographie d'exclusion stérique (TD-SEC).

2. CHOIX DE L'AGENT DE TRANSFERT DE CHAÎNE (CTA)

Dans cette étude, l'acide [4-cyano-4-(dodécylsulfanylthiocarbonyl) sulfanyl] pentanoïque (CDMP) est utilisé en tant qu'agent de transfert de chaîne. Ce dernier permet le contrôle de la polymérisation de méthacrylates d'alkyle tel que le méthacrylate de méthyle^{1,2}, le méthacrylate de furfuryle,³ le méthacrylate de *N,N*-(diméthylamino)éthyle.² Cet agent de transfert porte un groupement fonctionnel acide carboxylique qui lui permet de préparer un macro-agent de transfert de chaîne mono ou di-fonctionnel. Ce dernier constitue alors le premier bloc d'un copolymère dibloc ou le bloc central d'un copolymère tribloc.

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur la polymérisation du MASi en utilisant le CDMP comme CTA (Schéma II-1). Les conditions réactionnelles d'homopolymérisation du MASi par le procédé RAFT utilisées dans cette étude sont celles reportées par Nguyen et al.⁴, à savoir une concentration en monomère de 1,5 mol.L⁻¹, un rapport molaire [CTA]/[AIBN] de 5, dans le toluène à 70°C, sous atmosphère inerte. La proportion molaire en réactifs a été calculée (selon l'équation I-1 dans le chapitre I en négligeant la deuxième composante au dénominateur) pour la synthèse d'un homopolymère de masse molaire moyenne en nombre désirée de 12000 g.mol⁻¹. La procédure de la synthèse est présentée dans la partie 1.3 du chapitre V.

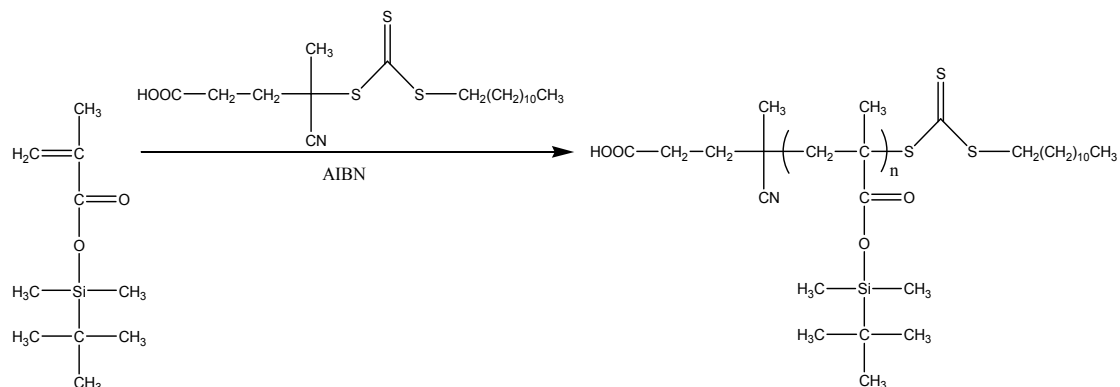


Schéma II-1. Synthèse d'un homopolymère PMASi par polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT en présence de CDMP.

Le suivi de la conversion en monomères et le suivi de la masse molaire moyenne en nombre M_n du polymère ont été respectivement réalisés à l'aide de la RMN- ^1H et de la TD-SEC. Le suivi du taux de conversion en fonction du temps a été estimé, à partir de l'équation Eq. II-1.

$$\text{Conversion}_{\text{MASi}}(\%) = \frac{I_{0,14\text{ ppm} \pm 0,34\text{ ppm}} - 6 \cdot I_{5,6\text{ ppm}}}{I_{0,14\text{ ppm} \pm 0,34\text{ ppm}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. II-1}$$

où $I_{0,14\text{ ppm} \pm 0,34\text{ ppm}}$ est la somme de l'intensité des protons méthyles 'd' et 'd'' dans le polymère et le monomère respectivement, situé entre 0,14 ppm et 0,34 ppm; $I_{5,6\text{ ppm}}$ est l'intensité d'un proton de la double liaison du MASi (voir la Figure II-2)

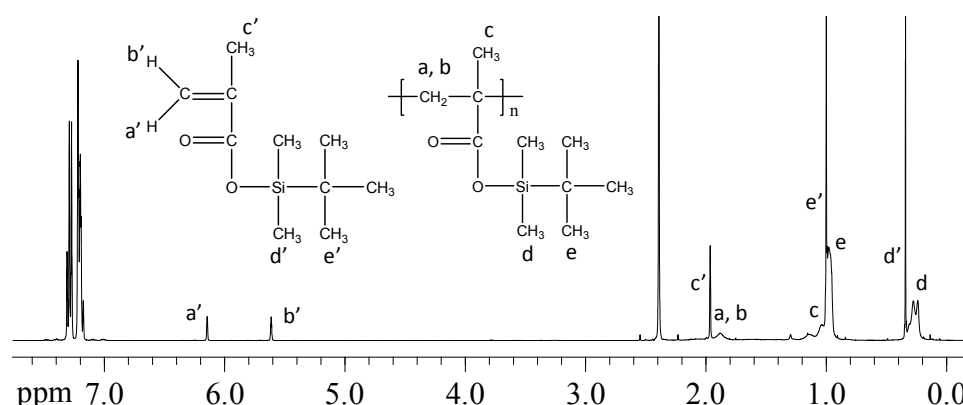


Figure II-2. Spectre RMN- ^1H du mélange réactionnel de polymérisation du MASi en présence de CDMP à $t = 6$ h (CDCl_3 , 400 MHz).

Les évolutions de la conversion et du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps sont présentées sur la Figure II-3.

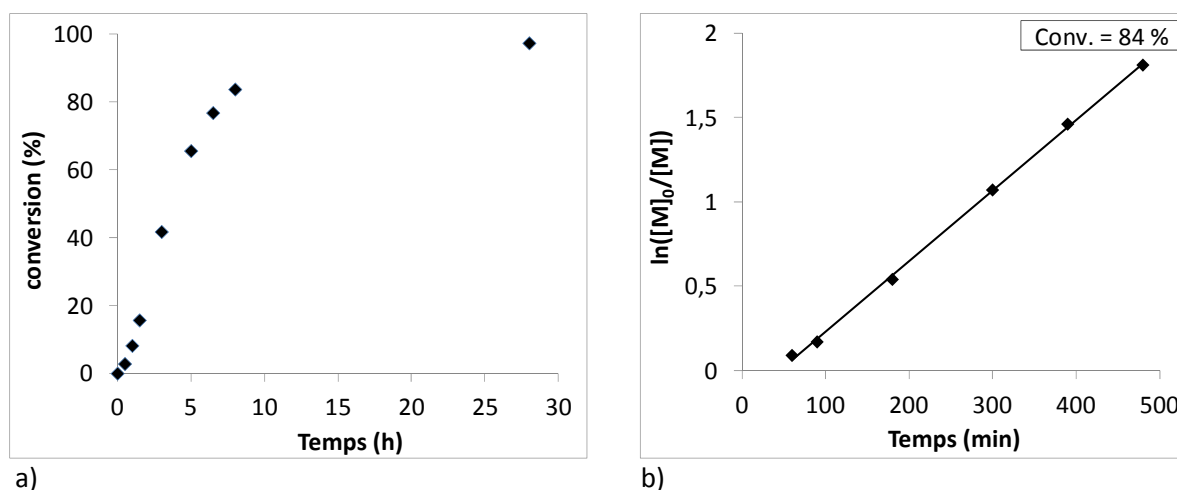


Figure II-3. Évolution (a) de la conversion et (b) de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps.

La polymérisation conduit à une conversion élevée et supérieure à 97% au bout de 28 h de réaction. L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps indique que la concentration des centres actifs est constante lors de la polymérisation jusqu'à des taux de conversion supérieurs à

84%. La vitesse de polymérisation est caractérisée par la consommation du monomère selon l'équation Eq. II-2.⁵

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P_n^\bullet] \cdot [M] \quad \text{Eq. II-2}$$

où k_p est la constante de vitesse de polymérisation; $[P_n^\bullet]$ est la concentration en radicaux; et $[M]$ est la concentration en monomères.

Si la concentration en radicaux ne change pas au cours de la polymérisation, l'intégration de l'équation Eq. II-2 conduit à l'équation Eq. II-3.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p \cdot [P_n^\bullet] \cdot t \quad \text{Eq. II-3}$$

Cette équation montre une relation linéaire entre $\ln([M]_0/[M])$ et le temps.

En extrapolant la courbe de tendance sur la Figure II-3b, une période d'inhibition de l'ordre de 45 min est obtenue. Cette période d'inhibition au début de la polymérisation est souvent observée dans les polymérisations RAFT. Elle est due à une faible vitesse de fragmentation du radical RAFT intermédiaire dans l'étape de pré-équilibre ou à une faible vitesse de réamorçage du radical partant.^{6,7}

La Figure II-4 montre que les pics du signal RI en TD-SEC sont monomodaux, se déplacent vers les hautes masses molaires (faibles temps de rétention), et deviennent de plus en plus étroits lors de la polymérisation.

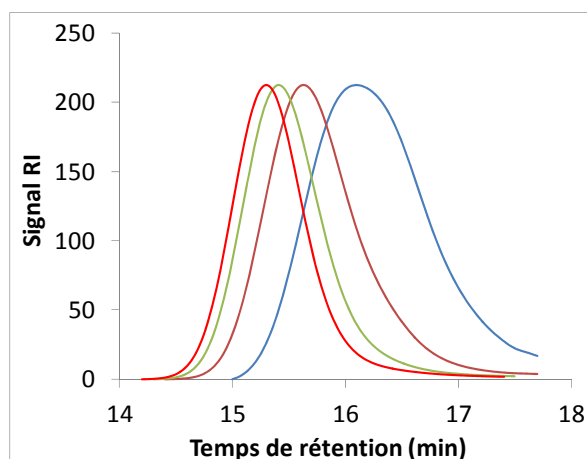


Figure II-4. Évolution du pic du signal RI en TD-SEC lors de la polymérisation du MASi en présence du CDMP. Les pics de droite à gauche correspondent respectivement aux temps de réaction de 1,5 h, 3 h, 5 h et 8 h.

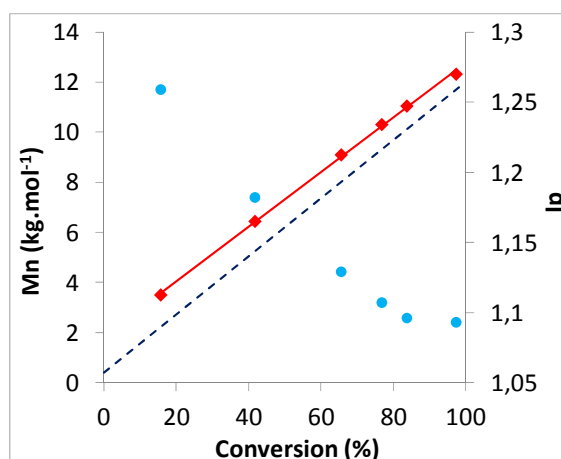


Figure II-5. Évolution des masses molaires moyennes en nombre M_n (♦) et des indices de polymolécularité I_p (●) en fonction de la conversion. La droite en --- représente la droite théorique.

Pour déterminer la masse molaire d'un polymère par TD-SEC, il faut connaître soit la concentration de la solution du polymère soit la valeur d'incrément d'indice de réfraction (dn/dc). Lors du suivi cinétique, la concentration en polymère dans le milieu est inconnue. Ainsi, une solution du polymère purifié final dans le THF, avec une concentration connue, est alors analysée par TD-SEC pour estimer la valeur de dn/dc du polymère. Une valeur de dn/dc égale à 0,0087 a été obtenue pour des PMASis de M_n allant de 12200 g.mol⁻¹ à 50000 g.mol⁻¹. Une évolution linéaire de M_n en fonction de la conversion (Figure II-5) montre qu'il n'y a pas de réactions de transfert de chaîne secondaires pendant la période de polymérisation. C'est-à-dire que la somme des chaînes activées et inactives ne change pas lors de la polymérisation. En effet, la masse molaire moyenne en nombre du polymère au cours du temps est calculée selon l'équation Eq. II-4 ci-dessous :

$$M_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[P]} = \frac{[M]_0}{[P]} x_p \quad \text{Eq. II-4}$$

où $[M]_0$ est la concentration initiale du monomère; $[M]_t$ est la concentration du monomère au moment t ; $[P]$ est la concentration des chaînes (activée et inactive); et x_p est la conversion en monomère.

S'il n'y a pas de réactions de transfert de chaîne, $[P]$ reste constante et la relation entre la masse molaire moyenne en nombre et la conversion est linéaire.

Cependant, des valeurs de masses molaires initiales élevées par rapport aux valeurs théoriques sont obtenues dans les premiers instants de la polymérisation. Ce phénomène, connu en polymérisation RAFT, s'explique par une faible constante de transfert du CTA utilisé.^{8,9} En effet, une faible constante de transfert peut être la conséquence d'une faible vitesse d'addition ou d'une fragmentation des espèces intermédiaires en faveur des produits de départ.¹⁰ A faible conversion, la décomposition de l'amorceur génère des radicaux qui réagissent avec le monomère pour donner des radicaux propageants. Ces derniers réagissent avec le CTA pour donner des chaînes dormantes. Avec

une faible constante de transfert, la concentration des chaînes dormantes est inférieure à celle des chaînes amorcées par l'AIBN. Ainsi, la masse molaire du polymère est gouvernée dans les premiers temps de la polymérisation par un processus non-contrôlé d'où l'obtention de masses molaires initiales plus élevées. Toutefois, après un certain temps, la proportion des chaînes dormantes est suffisamment élevée pour que le transfert de chaîne ait lieu principalement entre les radicaux propageants et les chaînes dormantes. Toutes les chaînes semblent alors croître à la même vitesse et des distributions étroites des masses molaires sont obtenues. L'indice de polymolécularité final est de 1,13, ce qui indique que la croissance des chaînes est contrôlée.

En conclusion, la polymérisation du MASi en présence du CDMP est du premier ordre par rapport au monomère jusqu'à des taux de conversion élevés de 84%; l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est linéaire; la conversion finale est de 97,3%; l'indice de polymolécularité est faible; et la masse molaire M_n (déterminée par la TD-SEC) du polymère final (12200 g.mol^{-1}) est proche de la masse molaire M_n calculée (11900 g.mol^{-1}) (conversion déterminée par RMN- ^1H). L'ensemble de ces résultats montre que la polymérisation du MASi est bien contrôlée en utilisant le CDMP.

3. SYNTHÈSE DE MACRO-AGENTS DE TRANSFERT DE CHAÎNE (MACRO-CTAS)

Cette partie porte sur la synthèse de macro-CTAs par réaction d'estérification entre le CDMP et six poly(diméthylsiloxane)s hydroxylés de type carbinols. La stabilité à l'hydrolyse d'une telle liaison ester a été rapportée dans la littérature.¹¹ Six macro-CTAs ont ainsi été synthétisés. La nomenclature des macro-CTAs est présentée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Nomenclature des macro-agents de transfert de chaîne.

Type de PDMS	Masse molaire du PDMS (g.mol^{-1}) ^a	Macro-CTA
PDMS-OH	1400	MC
	5100	MC1
	10800	MC3
PDMS-2OH	1450	MC9
	4550	MC5
	10100	MC7

^a déterminée par RMN- ^1H

3.1. Choix de la méthode de synthèse du macro-CTA

Deux voies d'estérification conventionnelle de polymères hydroxylés par des composés porteurs de fonctions acides carboxyliques permettent d'obtenir des rendements réactionnels élevés. La première voie repose sur la transformation du groupe acide carboxylique en chlorure d'acyle à l'aide du chlorure d'oxalyle à température ambiante, puis sur l'estérification de ce chlorure d'acyle avec les fonctions alcools aux extrémités des chaînes polymères hydroxylés (Schéma II-2).¹¹⁻¹⁴

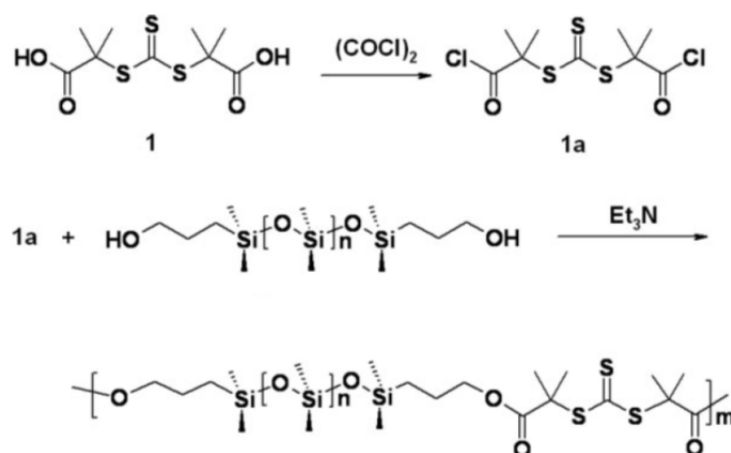


Schéma II-2. Synthèse d'un macro-agent de transfert de chaîne par la première voie.¹²

La seconde voie repose sur l'utilisation du 4-diméthylaminopyridine (DMAP) en tant que catalyseur et du dicyclohexylcarbodiimide (DCC) en tant que piégeur d'eau.¹⁵⁻²⁴ Cette réaction, proposée par Wolfgang Steglich en 1978,²⁵ peut être effectuée à température ambiante. La plupart des articles publiés ont démontré qu'environ 100% des groupes hydroxyles sont convertis en fonctions esters.^{15-18,20,24} Cette dernière voie a donc été choisie pour synthétiser les six macro-CTAs. Le principe de la réaction est présenté sur le Schéma II-3.

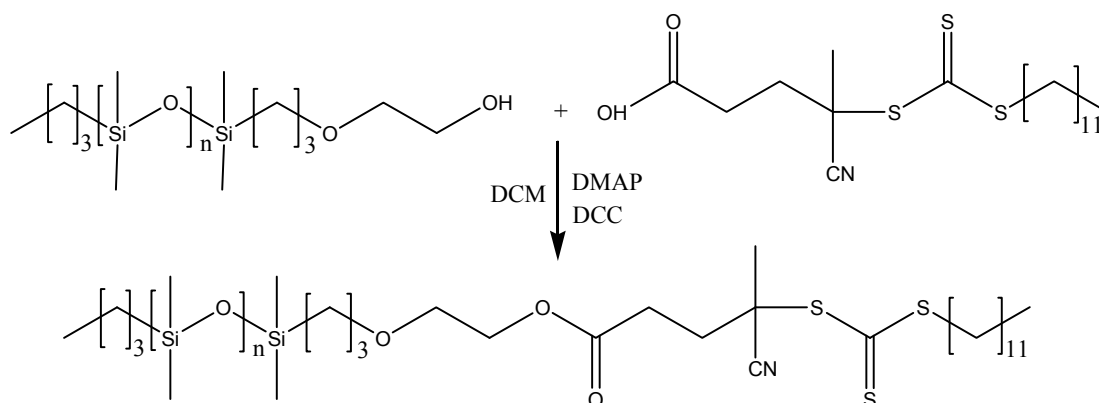


Schéma II-3. Synthèse d'un macro-agent de transfert de chaîne par la deuxième voie.

3.2. Optimisation des conditions réactionnelles

Quelques conditions opératoires rapportées dans la littérature sont regroupées dans le Tableau II-2. Selon ce tableau, les conditions réactionnelles rapportées diffèrent selon la nature des composants hydroxylés et acides utilisés. Aucun auteur n'aborde l'estérification entre des PDMS hydroxylés et le CDMP. Il est nécessaire donc de trouver les conditions expérimentales optimales pour s'approcher d'un degré d'avancement d'estérification de 100%.

Tableau II-2. Conditions d'estérification reportées dans la littérature.

Réactif porteur d'un groupe hydroxyle	Réactif porteur d'un groupe acide carboxylique	[OH] : [COOH] : [DCC] : [DMAP]	[OH] (mmol.L ⁻¹) /Solvant	Température (°C) /temps (h)	Conversion (%) (par RMN- ¹ H)	Ref.
		1 : 1,25 : 2 : 0,4	57/DCM	Ambiante/12	~ 100	18
		1 : 1,5 : 3 : 1,5	20/DCM	60/24	100	15
		1 : 1,8 : 1,8 : 0,1	65/DCM	30/10	100	16
		1 : 2 : 2 : 1	20/DCM	0/12 + Ambiante/24	~ 100	17
		1 : 2 : 1,33 : 0,1	4,2/(DCM/Toluène = 3/2 volumique)	Ambiante/48	~ 100	20
		1 : 2,15 : 2,25 : 1,14	18,6/DCM	Ambiante/24		23
		1 : 1 : 1 : 1	64/(DCM/DMF = 25 /0,8 volumique)	Ambiante/24		24

Les conditions rapportées par Ingrid Staisch¹⁶ ont été initialement utilisées. Parmi les PDMS hydroxylés utilisés dans cette étude, les PDMS monohydroxylés, de masses molaires 5k et 10k, ont été choisis pour définir les conditions opératoires optimales de la réaction d'estérification. Tous les composants sont introduits en même temps et la réaction est effectuée sous argon (procédure a, présentée dans le paragraphe 1.2 du chapitre V). La réaction est suivie par RMN-¹H (le calcul du degré d'avancement est détaillé dans la partie 3.4 de ce chapitre). Les résultats ont montré que le degré d'avancement de la réaction n'évoluait plus au bout de 12 h avec une valeur maximale allant de 50% à 70% en fonction du PDMS hydroxylé. Les conditions réactionnelles ont alors été modifiées comme suit :

$$[\text{OH}] : [\text{COOH}] : [\text{DCC}] : [\text{DMAP}] = 1 : 1,5 : 2 : 0,2$$

$$[\text{OH}] = 28 \text{ mmol.L}^{-1}$$

La manière d'ajouter les réactifs et la température ont été maintenues et des degrés d'avancement de la réaction allant de 50% à 70% ont été également obtenus. Si le PDMS hydroxylé et le DMAP sont introduits préalablement dans le milieu, puis sont ajoutés goutte à goutte les solutions du CDMP et du DCC dans le dichlorométhane (DCM) (procédure b, paragraphe 1.2 du chapitre V), alors des degrés d'avancement de réaction de 100% peuvent être obtenus pour tous les PDMS hydroxylés utilisés excepté pour le PDMS-OH 10k où un degré d'avancement de la réaction de 77% est obtenu. La température a été respectivement alors augmentée à 38°C puis à 40°C (à reflux), avec l'obtention d'un degré d'avancement de la réaction de 94% et de 100%. Le Tableau II-3 résume les conditions de synthèse des macro-CTAs et les principaux résultats. Pour travailler dans des conditions identiques, une température de 40°C a été utilisée pour la synthèse de tous les macro-CTAs.

Tableau II-3. Conditions opératoires pour la réaction d'estérification entre des PDMS mono et dihydroxylés de masses molaires de 1000, 5000 et 10000 g.mol⁻¹ et le CDMP.

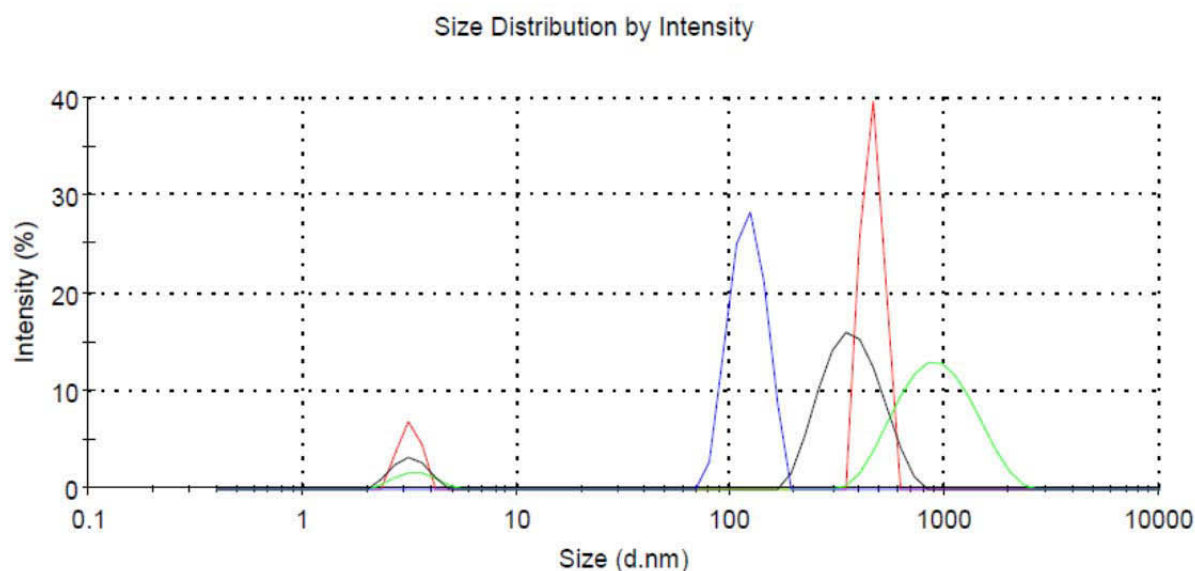
Température (°C)	Procédure	Temps (h)	Degré d'avancement de la réaction (%)					
			MC	MC1	MC3	MC9	MC5	MC7
29	a	15	-	76	60	-	-	-
	b		100	100	77	100	100	100
38	b		-	-	94	-	-	-
A reflux	b		100	100	100	100	100	100

^a Toutes les matières premières ont été ajoutées en même temps dans un ballon bicol. Le ballon a été mis sous vide pendant une nuit sous agitation.

^b L'ajout des réactifs a été réalisé comme détaillé dans le paragraphe 1.2 du chapitre V.

Le faible degré d'avancement de la réaction obtenu pour le PDMS-OH 10k est peut-être la conséquence de la formation d'agrégats de PDMS-OH dans le milieu réactionnel. Une mesure de la

présence et de la taille de ces agrégats a été réalisée à l'aide de la diffusion dynamique de la lumière (DDL). Différentes solutions dans le DCM de PDMS-OH 1k, PDMS-OH 10k et PDMS-2OH 10k ont été préparées avec une concentration identique à celle utilisée pour les réactions d'estérification, à savoir $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ pour PDMS-2OH 10k, $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$ pour PDMS-OH 10k, et $0,028 \text{ mg.L}^{-1}$ pour PDMS-OH 1k. Les mesures ont été réalisées à 30°C . Les résultats sont présentés sur la Figure II-6.



Sur la Figure II-6, la solution de PDMS-OH 10k présente deux pics, l'un à $3,4 \text{ nm}$ et l'autre à $957,3 \text{ nm}$ avec une intensité de $6,5\%$ et de $93,5\%$ respectivement. La solution de PDMS-2OH 10k présente aussi deux pics, l'un est à $3,2 \text{ nm}$ mais l'autre est à $456,5 \text{ nm}$ avec des intensités de 15% et de 85% respectivement. L'apparition de particules plus grandes dans la solution de PDMS-OH 10k vient peut-être de sa concentration élevée ($0,28 \text{ g.mL}^{-1}$) par rapport aux autres solutions ($0,14 \text{ g.mL}^{-1}$ pour PDMS-2OH 10k; $0,028 \text{ g.mL}^{-1}$ pour PDMS-OH 1k). En effet, les interactions inter-macromoléculaires augmentent lorsque la concentration en polymère augmente. Des agrégats se forment lorsque l'interaction polymère-polymère est supérieure à l'interaction solvant-polymère. Certains groupements hydroxyles écrantés dans les agrégats n'ont pas la possibilité de réagir avec le groupement acide carboxylique du CDMP. Le degré d'avancement de la réaction d'estérification est alors faible. Quand la température augmente, les chaînes polymères deviennent plus mobiles. Par conséquent, les agrégats sont détruits ou leur taille est réduite et le degré d'avancement de la réaction augmente. La destruction ou la réduction de la taille des agrégats a lieu également lors de la dilution de la solution. En effet, un degré d'avancement de la réaction de 92% a été obtenu en utilisant une solution de PDMS-OH 10k qui a la même concentration que la solution de PDMS-2OH 10k, $0,14 \text{ g.mL}^{-1}$. Le résultat de la DDL montre bien un déplacement du pic de 957 nm (courbe verte)

vers 376 nm (courbe noire) lorsque la concentration de la solution de PDMS-OH 10k est diluée de 0,28 g.mL⁻¹ à 0,14 g.mL⁻¹. La valeur de 358 nm est comparable avec les valeurs obtenues pour les autres solutions qui conduisent à 100% de degré d'avancement de la réaction à 29°C. Mais il existe encore des particules avec un diamètre de plus de 800 nm (voir la courbe noire). C'est la raison pour laquelle le degré d'avancement de la réaction est inférieur à 100%.

Tableau II-4. Rendement de synthèse de macro-agents de transfert de chaîne.

Macro-CTA	Rendement de chaque étape de purification (%)				Rendement final (%)
	Lavage avec CH ₃ OH	Lavage avec la solution de NaCl et l'eau	Séchage sur MgSO ₄	Chromatographie sur colonne	
MC	24,4	98,5	99,4	86,8	20,7
MC1	93,0	98,6	99,2	80,6	73,3
MC3	89,8	98,1	98,9	71,8	62,6
MC9	21,4	98,6	99,3	88,0	18,4
MC5	90,4	98,8	99,2	82,0	72,7
MC7	91,5	98,7	99,1	75,4	67,5

3.3. Purification

La purification des macro-CTAs a été adaptée des travaux de Magenau et al.¹⁸ La procédure est détaillée dans la partie 1.2 du chapitre V. Le rendement final obtenu après les différentes étapes de purification est reporté dans le Tableau II-4 pour chaque macro-CTA. MC et MC9 sont plus solubles dans le méthanol utilisé pour l'étape de lavage. Par conséquent, la majorité du produit est perdue dans cette étape de purification. Le rendement final de MC et MC9 est respectivement de 20,7% et de 18,4%. Si le méthanol est remplacé par l'acétonitrile, le rendement final de ces deux produits est respectivement de 60% et de 55,5%. Mais il est à noter qu'un lavage à l'acétonitrile est moins efficace qu'un lavage avec le méthanol. La Figure II-7 montre les spectres RMN-¹H des produits traités trois fois avec la même quantité de méthanol et d'acétonitrile. Le produit lavé par l'acétonitrile présente plus d'impuretés que le produit lavé par le méthanol. Pour obtenir la même pureté, il faut utiliser un volume plus important d'acétonitrile.

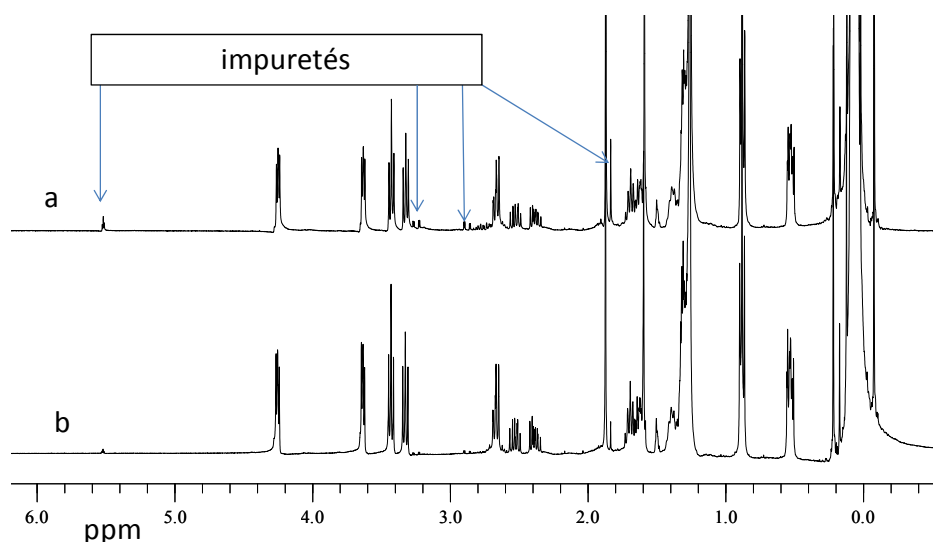


Figure II-7. Spectre RMN- ^1H de MC1 dans le chloroforme deutéré ($\delta = 7,26$ ppm) après trois extractions successives par l'acétonitrile (a) et par le méthanol (b).

Un autre phénomène a été observé au cours du stockage des produits finaux. Un précipité blanc se forme dans le produit final lorsque celui-ci n'est pas passé sur une colonne de gel de silice. La formation d'un tel précipité blanc a été également rapportée par Wadley et Cavicchi¹⁵ lors de la synthèse de macro-CTAs en utilisant le PDMS-OH 5k et 10k avec l'acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropionique en présence de DCC et de DMAP à 60°C.

H. Zhao et al.²⁶ ont montré la formation d'un dimère par GPC comme produit secondaire lors de la réaction d'estérification entre l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque et un polymère monohydroxylé en présence de DCC et de DMAP (Schéma II-4). Ce dimère est obtenu par la formation d'une liaison covalente S-S en présence de DMAP.

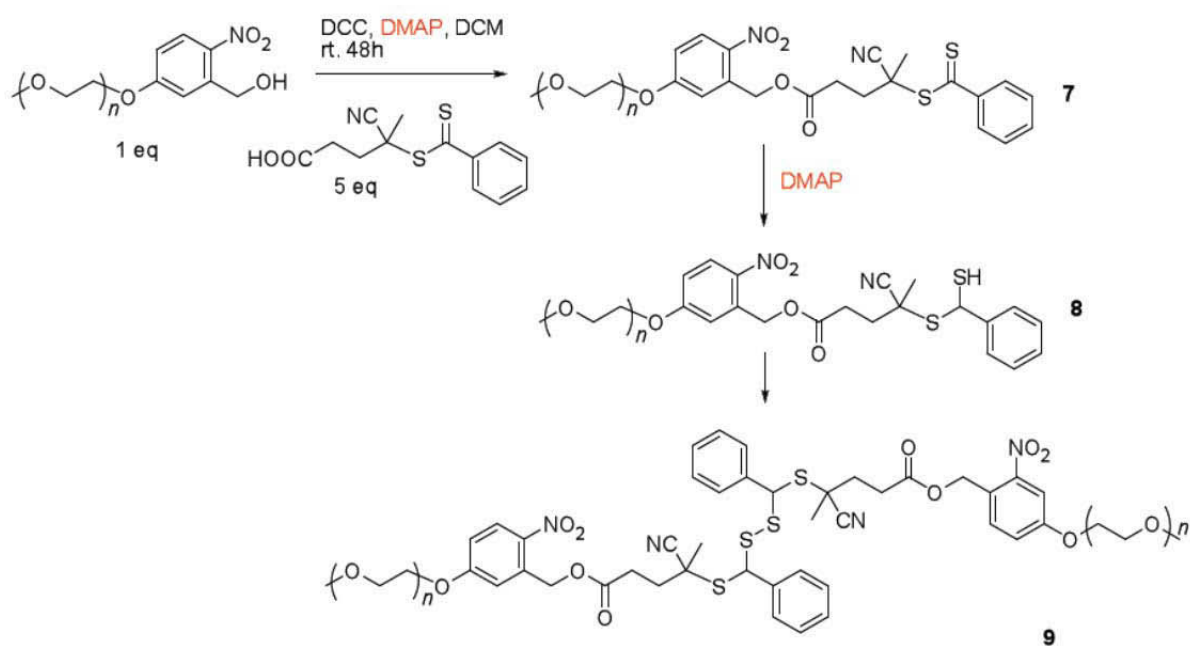


Schéma II-4. Mécanisme de formation du produit secondaire proposé par H. Zhao et al.²⁶

Une superposition des deux pics du signal RI en TD-SEC du PDMS hydroxylé de départ et du macro-CTA montre qu'il n'y a pas de pics supplémentaires pour des masses molaires élevées (Figure II-8). Ceci confirme l'absence du produit secondaire mis en évidence par H. Zhao et al.. Par contre, la distribution des masses molaires du macro-CTA est plus étroite que celle du PDMS hydroxylé de départ.

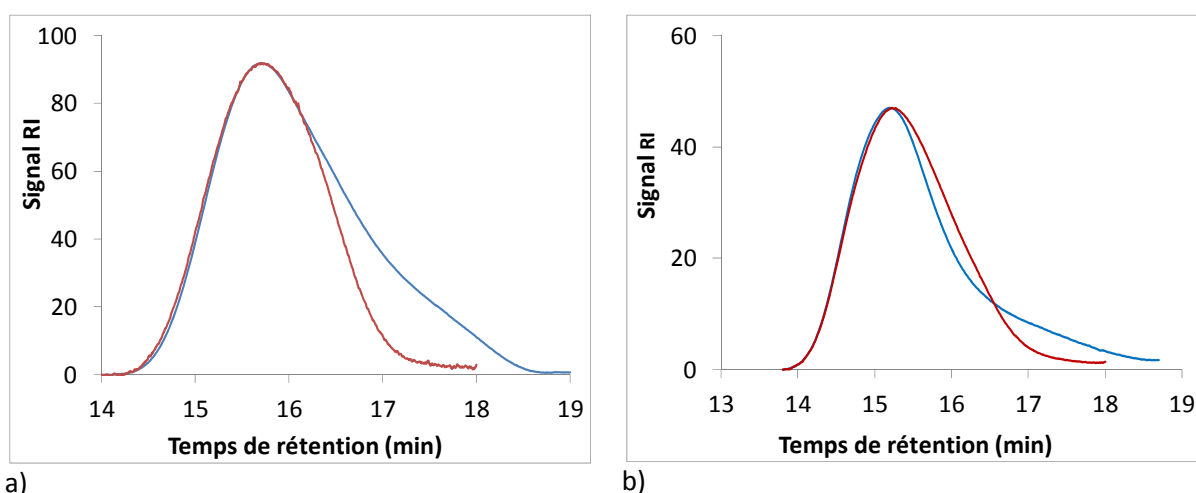


Figure II-8. Superposition des pics du signal RI en TD-SEC du PDMS hydroxylé de départ (—) et du macro-CTA (—). (a) PDMS-2OH 5K et MC5, (b) PDMS-2OH 10K et MC7.

3.4. Détermination structurale des macro-CTAs

Les structures chimiques des macro-CTAs ont été complètement élucidées par RMN-¹H et ¹³C. Les Figure II-9 et Figure II-11 présentent respectivement les spectres RMN-¹H et ¹³C du macro-CTA MC1 purifié. Lorsque la fonction hydroxyle du PDMS est convertie en fonction ester, les protons du méthylène adjacent au groupe hydroxyle sur le PDMS se déplacent de 3,73 ppm à 4,25 ppm (Figure II-9). Le degré d'avancement de la réaction est alors calculé à partir de l'intégration de ces deux pics selon l'équation Eq. II-5. Si le degré d'avancement est de 100%, le pic à 3,73 ppm n'est plus présent dans le spectre RMN-¹H du produit.

$$\text{degré d'avancement (\%)} = \frac{I_{4,25\text{ppm}}}{I_{4,25\text{ppm}} + I_{3,73\text{ppm}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. II-5}$$

où I est l'intensité des pics correspondants aux protons $\text{—CH}_2\text{—}$ adjacents à la fonction alcool et ester.

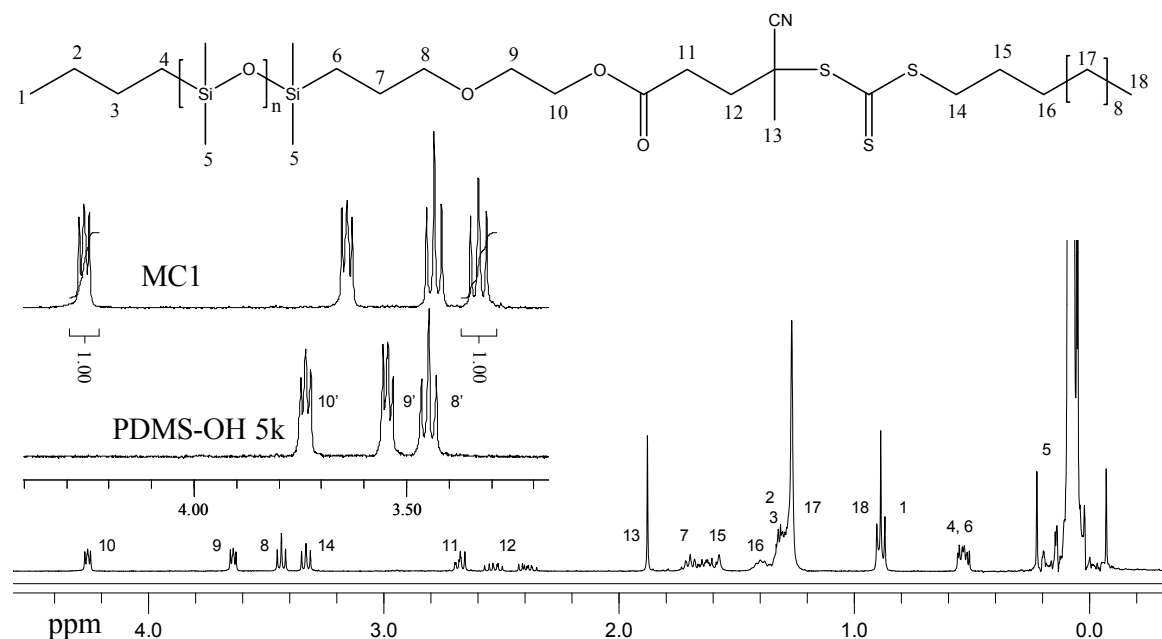


Figure II-9. Spectre RMN-¹H du macro-CTA MC1 dans le chloroforme deutéré ($\delta = 7,26$ ppm). Superposition des spectres RMN-¹H du macro-CTA MC1 et du PDMS-OH 5k de départ entre 3 ppm et 5 ppm.

Il est à noter qu'il est impossible de déterminer la masse molaire des PDMSs hydroxylés par la TD-SEC en utilisant le THF comme éluant car la valeur de dn/dc du PDMS dans le THF est très faible. L'indice de réfraction des PDMSs hydroxylés ($\sim 1,405$, rapporté par fournisseur Gelest) est égal à celui du THF (1,405). Les signaux obtenus par les détecteurs RALS (right-angle light scattering) et LALS (low-angle light scattering) sont trop faibles en intensité pour calculer la masse molaire des PDMS-OHs et des macro-CTAs correspondants.

Ainsi, la RMN-¹H a été utilisée pour estimer la masse molaire moyenne en nombre des macro-CTAs purifiés. La Figure II-9 met en évidence qu'une chaîne PDMS ne porte qu'une seule extrémité de CTA car les intégrations du pic à 3,25 ppm ($-\text{CH}_2-\text{S}-$, 'numéro 14') et du pic à 4,25 ppm ('numéro 10') ont la même valeur. Ainsi, les valeurs de masses molaires M_n des macro-CTAs ont été calculées à l'aide de l'équation Eq. II-6.

$$M_n = M_{DMS} \left(\frac{I_{0,06 \text{ ppm}}}{3 \cdot I_{4,25 \text{ ppm}}} - 1 \right) + 58 + (2 - x)A + x(B + M_{CTA} - 18) \quad \text{Eq. II-6}$$

où M_{DMS} est la masse molaire de l'unité diméthylsiloxane ($M_{DMS} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$); $I_{0,06 \text{ ppm}}$ est l'intensité du pic des protons 'numéro 5' de l'unité de répétition diméthylsiloxane situés à $\sim 0,08$ ppm; $I_{4,25 \text{ ppm}}$ est l'intensité du pic des protons 'numéro 10' du groupe méthylène à 4,25 ppm; 58 est la masse molaire de $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; x est le nombre de groupes hydroxylés; A et B sont les masses molaires des extrémités des macromolécules de PDMS (Figure II-10); M_{CTA} est la masse molaire du CDMP,

$(M_{CTA} = 403,67 \text{ g.mol}^{-1})$; 18 est la masse molaire de l'eau qui se forme lors de l'estérification;
 $(I_{0,06\text{ppm}}/(3.I_{4,25\text{ppm}}) - 1)$ est le nombre d'unités diméthylsiloxanes.

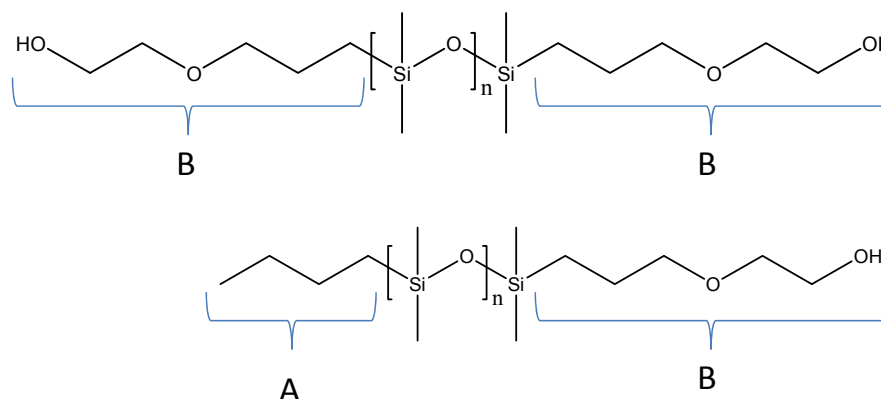


Figure II-10. Schéma des extrémités des chaînes A et de B des macromolécules de PDMS.

Le Tableau II-5 met en évidence que le nombre moyen d'unités de répétition diméthylsiloxanes dans les macro-CTAs, sauf MC3, est plus élevé que dans les PDMS hydroxylés originaux, surtout dans les cas des PDMS de faibles masses molaires. Cela signifie que certaines macromolécules de macro-CTA de faibles masses molaires ont été éliminées lors de l'étape de purification.

Tableau II-5. Valeurs des masses molaires des macro-CTAs calculées par RMN-¹H.

Macro-CTA	Nombre d'unités diméthylsiloxanes		M_n macro-CTA (g.mol^{-1})
	PDMS de départ	macro-CTA	
MC	16	20	2080
MC1	67	74	6080
MC3	143	142	11110
MC9	16	21	2590
MC5	58	76	6660
MC7	133	138	11250

La Figure II-8 confirme cette hypothèse par la mise en évidence de la disparition des chaînes de faibles masses molaires dans le cas de MC5 et de MC7 par rapport aux PDMS hydroxylés de départ

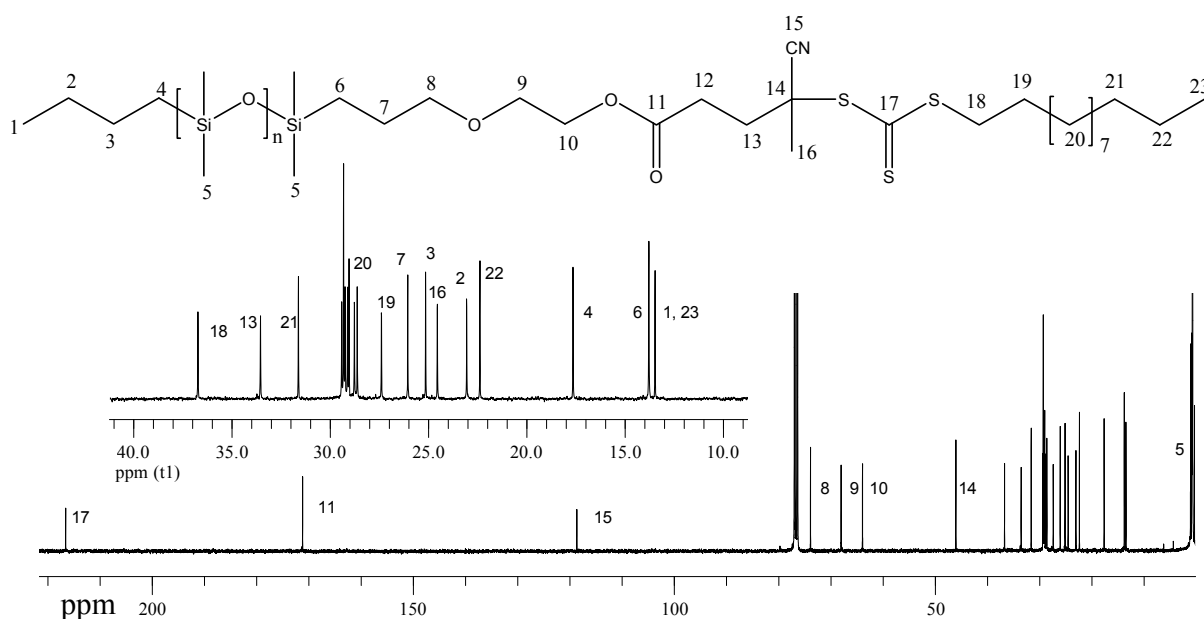


Figure II-11. Spectre RMN- ^{13}C du macro-CTA MC1 dans le chloroforme deutéré ($\delta=77\text{ppm}$).

Sur le spectre RMN- ^{13}C de MC1 (Figure II-11), l'apparition de pics représentant le CTA et le PDMS de départ indique que les deux structures sont présentes et couplées après estérification et purification. Les déplacements chimiques élevés des carbones des groupes méthylènes (C-9, C-10) dans le PDMS hydroxylé et du carbone du groupe carbonyle (C-11) dans le CTA sont affichés sur la Figure II-12. Les deux carbones des groupes méthylènes (C-9, C-10) du PDMS-OH se déplacent respectivement de 71,6 ppm et 61,9 ppm à 68,4 ppm et 64,3 ppm lors de la formation du groupe ester; le carbone du groupe carbonyle se déplace de 177,4 ppm à 171,5 ppm. Les pics C-9, C-10 et C-11 des précurseurs ne sont plus visibles en fin de réaction.

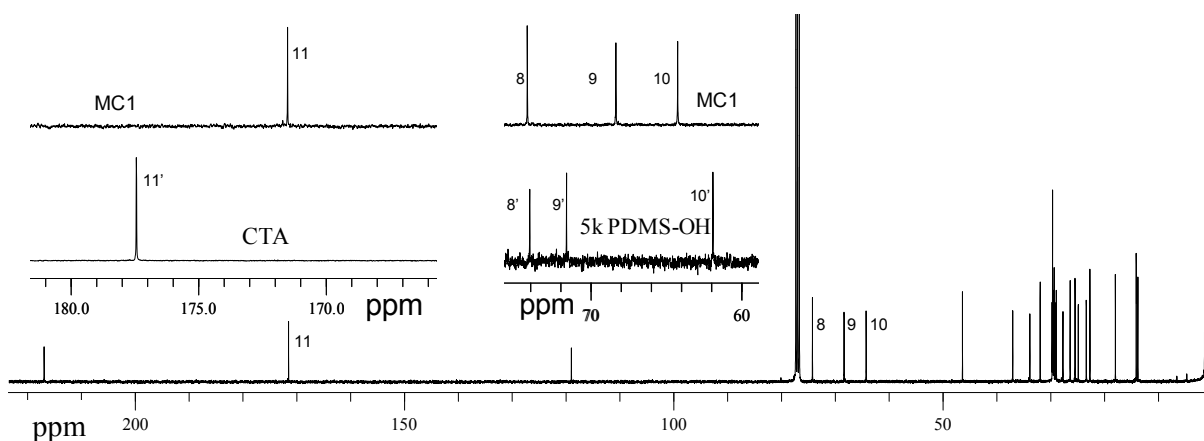


Figure II-12. Spectre RMN- ^{13}C partiel du macro-CTA MC1 dans le chloroforme deutéré ($\delta = 77\text{ppm}$). Superposition des spectres RMN- ^{13}C du macro-CTA MC1 et du PDMS-OH 5k de départ entre 60 ppm et 75 ppm. Superposition des spectres RMN- ^{13}C du macro-CTA MC1 et du CTA de départ entre 170 ppm et 180 ppm.

4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS

4.1. Synthèse de copolymères à blocs PDMS-*bloc*-PMASi

Après l'obtention des macro-CTAs, la synthèse de copolymères à blocs a été réalisée selon le Schéma II-5. Les conditions opératoires sont regroupées dans la partie 1.4 et 1.5 du chapitre V.

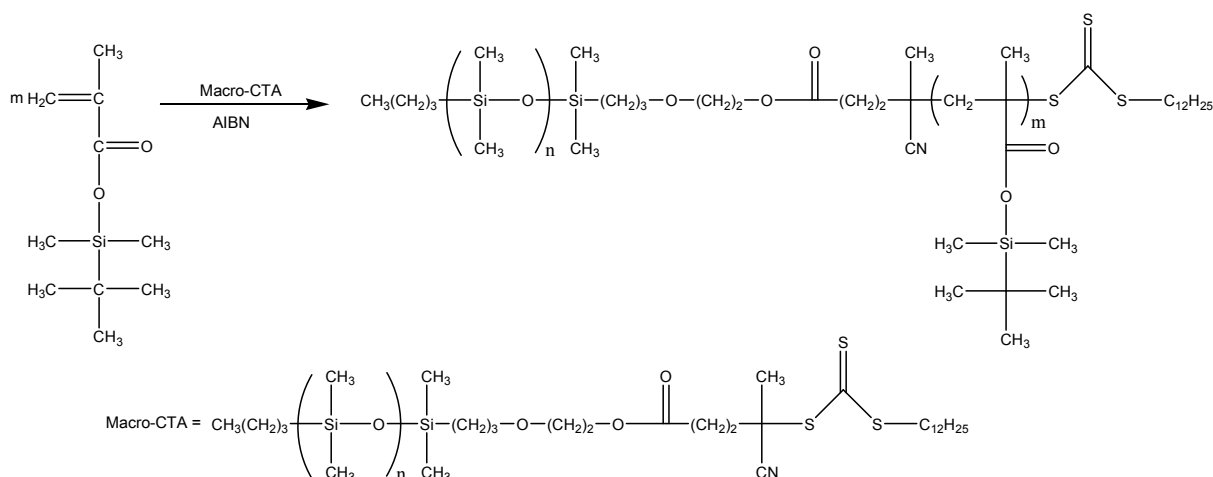


Schéma II-5. Synthèse d'un copolymère PDMS-*bloc*-PMASi par le procédé RAFT, en présence de PDMS-CTA, dans le toluène à 70°C.

4.1.1. Contrôle de la polymérisation

Le suivi cinétique de la polymérisation du MASi en présence de MC1 a été réalisé par RMN- ^1H .

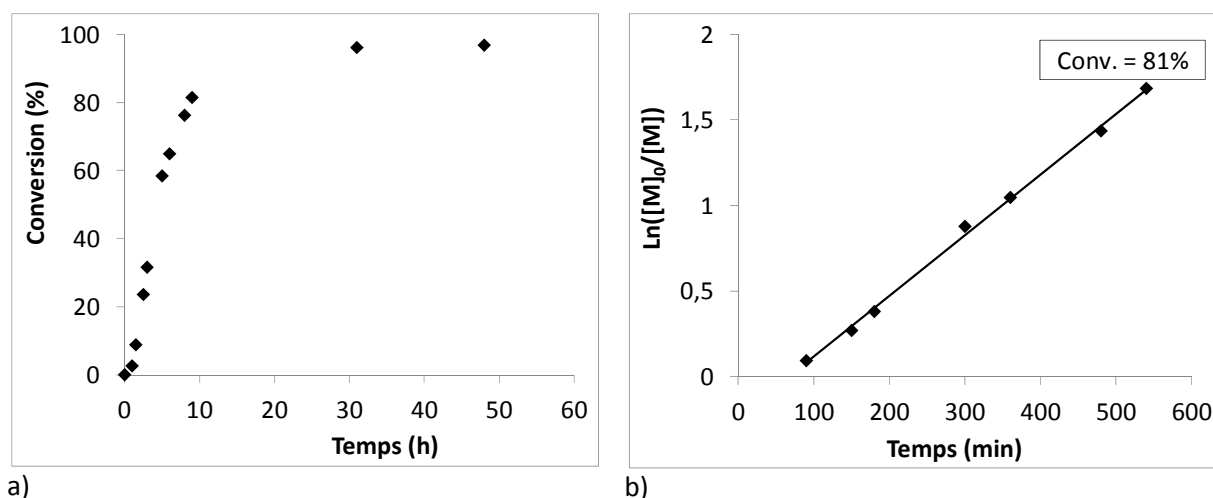


Figure II-13. Évolution (a) de la conversion et (b) de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, à 70°C dans le toluène.

La Figure II-13 montre qu'un taux maximal de conversion de l'ordre de 97% est obtenu après 48 h de polymérisation. De plus, l'évolution de $\ln ([M]_0/[M])$ en fonction du temps est linéaire jusqu'à des taux de conversion de l'ordre de 80%. En extrapolant la courbe de tendance sur la Figure II-13b, une période d'inhibition de l'ordre de 60 min est obtenue.

Au cours de la réaction, les molécules MASi viennent s'additionner sur le bloc PDMS pour former un bloc PMASi. La composition du copolymère varie au cours du temps. Il est à noter que le dn/dc dépend de la composition du copolymère. Pour déterminer la masse molaire du copolymère au cours de la réaction par TD-SEC, il est nécessaire d'estimer la valeur de dn/dc qui correspond à la composition instantanée du copolymère. Le dn/dc d'un copolymère à bloc AB est relié à la valeur de dn/dc de chaque homopolymère selon l'équation Eq. II-7.^{27,28}

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{copolymère}} = W_A \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_A + (1 - W_A) \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \quad \text{Eq. II-7}$$

où W_A est la fraction massique du bloc A; $(dn/dc)_A$ et $(dn/dc)_B$ sont respectivement les valeurs de dn/dc des blocs A et B.

L'équation Eq. II-7 peut être réécrite comme suit :

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{copolymère}} = W_A \cdot \left[\left(\frac{dn}{dc}\right)_A - \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \right] + \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \quad \text{Eq. II-8}$$

L'équation Eq. II-8 montre une relation linéaire entre les valeurs de dn/dc du copolymère et la fraction massique d'une des unités monomères du copolymère.

Les valeurs de dn/dc obtenues par TD-SEC à partir de solutions de polymères purifiés dans le THF avec une concentration connue sont regroupées dans le Tableau II-6. Ces valeurs permettent de tracer l'évolution de dn/dc en fonction de la fraction massique d'unités MASi dans le copolymère (Figure II-14). La relation empirique obtenue est utilisée pour estimer les valeurs de dn/dc des copolymères lors de la polymérisation.

Tableau II-6. Valeurs de dn/dc obtenues par TD-SEC pour différents copolymères diblocs purifiés.

Polymère	Pourcentage en masse d'unités MASi ^(a)	dn/dc (mL.g ⁻¹)
PDMS-OH 10k	0	0,0054
MC1M1	61	0,0528
MC1M2	75	0,0620
MC1M3	81	0,0652
MC1M4	86	0,0704
MC1M5	88	0,0714
PMASi	100	0,0801

^(a) Détermination par RMN-¹H des pourcentages molaires en unités monomères et utilisation de l'équation Eq. II-9.

$$\% \text{ en masse d'unités MASi} = \frac{I_d \cdot M_{\text{MASi}}}{I_d \cdot M_{\text{MASi}} + I_a \cdot M_{\text{DMS}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. II-9}$$

où I_d est l'intensité du pic des protons 'd' (voir la Figure II-17) situés de $\sim 0,14$ ppm à $\sim 0,34$ ppm; M_{MASi} est la masse molaire de l'unité MASi ($M_{\text{MASi}} = 200 \text{ g.mol}^{-1}$); I_a est l'intensité du pic des protons 'a' de l'unité de répétition diméthylsiloxane situés à $0,06$ ppm; M_{DMS} est la masse molaire de l'unité diméthylsiloxane ($M_{\text{DMS}} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$).

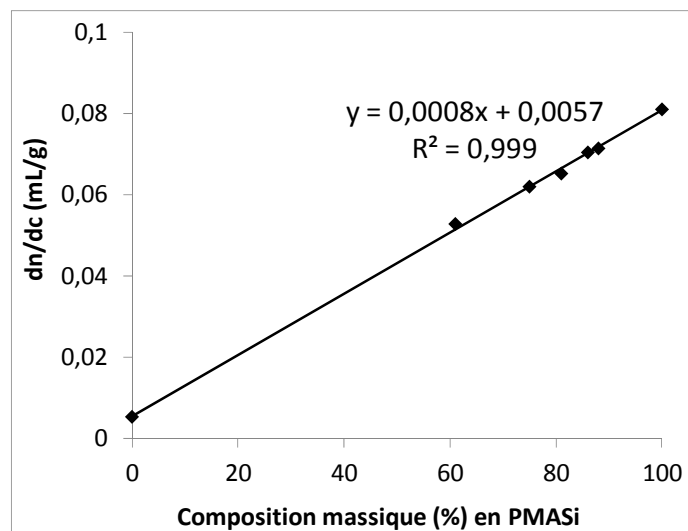


Figure II-14. Évolution du dn/dc en fonction de la composition massique en unités MASi.

La masse molaire M_n des copolymères au cours de la polymérisation est déterminée à l'aide de la TD-SEC en utilisant le dn/dc estimé à partir de la relation empirique exprimée sur la Figure II-14. La Figure II-15 montre l'évolution linéaire de la masse molaire M_n en fonction de la conversion en MASi. Les masses molaires M_n obtenues à faible conversion sont plus élevées que les valeurs cibles. Ce phénomène a été précédemment expliqué dans la partie.2. L'indice de polymolécularité diminue au cours du temps et atteint une valeur finale faible de 1,1.

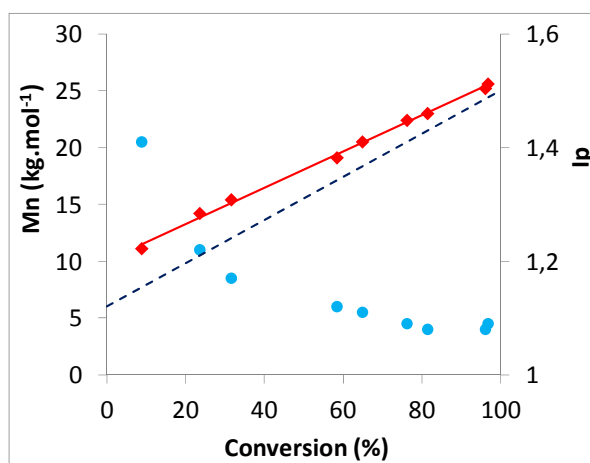


Figure II-15. Évolution des masses molaires moyennes en nombre M_n (◆) et des indices de polymolécularité I_p (●) en fonction de la conversion. La droite en --- représente la droite théorique.

La Figure II-16 montre l'évolution du pic du signal RI en TD-SEC normalisé du copolymère PDMS-*bloc*-PMASi lors de la polymérisation du MASi sur les chaînes de PDMS-CTA. Au cours de la polymérisation, le pic du macro-CTA se décale vers les temps de rétention plus faibles (masses molaires plus élevées) et reste étroit et monomodal. De plus, il n'y a pas de pic ou d'épaulement à des temps de rétention plus élevés que celui du copolymère. Ceci prouve que le MASi polymérise sur les chaînes de PDMS-CTA et n'homopolymérise pas.

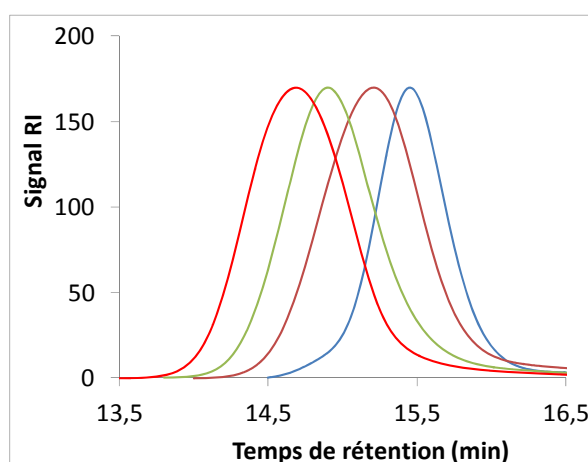


Figure II-16. Évolution du pic du signal RI en TD-SEC lors de la polymérisation du MASi en présence de MC1. Les pics de droite à gauche correspondent respectivement aux temps de réaction de 0 h, 1,5 h, 3 h et 9 h.

Une série de copolymères à blocs PDMS-*bloc*-PMASi à partir du MC1 a été synthétisée (Tableau II-7). La conversion maximale obtenue semble dépendre de la masse molaire du polymère final si les autres conditions opératoires sont fixées. Selon l'équation.Eq.I-1, chapitre I, plus la masse molaire du polymère final est élevée, plus la concentration en CTA utilisée est faible, et de ce fait plus la concentration en amorceur est faible. De plus, il est impossible d'éviter totalement les réactions de terminaison au cours de la polymérisation contrôlée. Il existe donc moins de quantité de radicaux dans le milieu réactionnel au cours de la polymérisation. Par conséquent, la conversion finale est plus faible pour un temps de polymérisation donné.

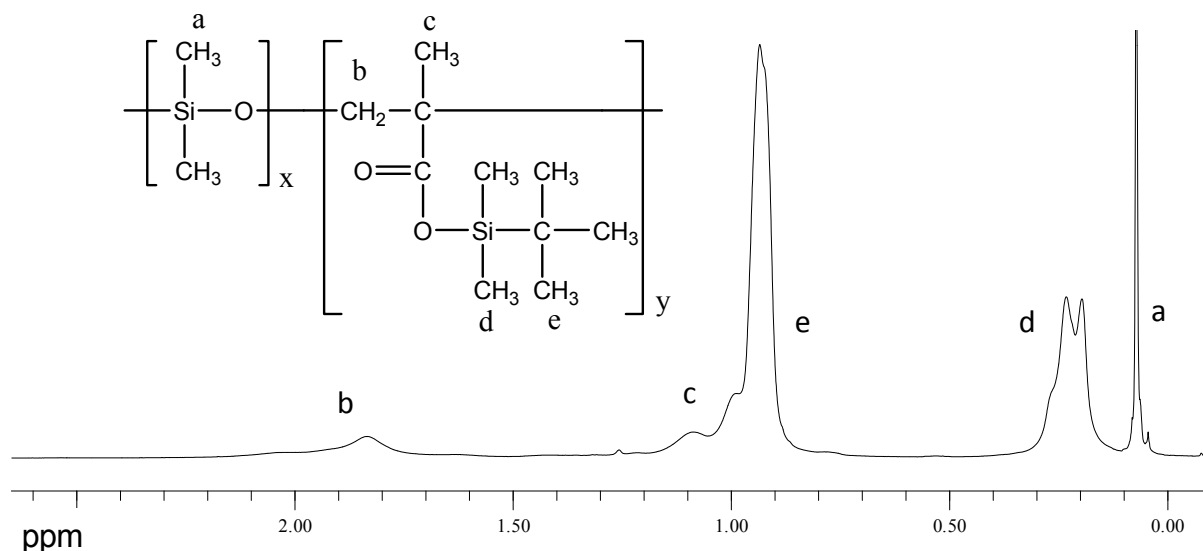


Figure II-17. Spectre RMN-¹H du copolymère purifié PDMS-*bloc*-PMASi (MC1M5) dans le chloroforme deutéré ($\delta = 7,26$ ppm).

La Figure II-17 montre le spectre RMN-¹H d'un copolymère PDMS-*bloc*-PMASi. L'équation Eq. II-10 est utilisée pour calculer la masse molaire des copolymères.

$$M_{n,\text{copolymère}} = \left(N_{DMS} \cdot \frac{I_d}{I_a}\right) M_{MASi} + M_{n,\text{macro-CTA}} \quad \text{Eq. II-10}$$

où N_{DMS} est le nombre d'unités diméthylsiloxanes dans le bloc PDMS, $M_{n,\text{macro-CTA}}$ la masse molaire du macro-CTA (voir le Tableau II-5); I_a et I_d représentent respectivement les intensités des protons 'a' et 'd' (Figure II-17), M_{MASi} la masse molaire du MASi; $(N_{DMS} \cdot I_d/I_a)$ représente le nombre d'unités MASi dans le copolymère.

Tableau II-7. Récapitulatif des synthèses de copolymères diblocs PDMS-*bloc*-PMASi à partir de MC1.

Copolymère	Conversion (%)	Pourcentage massique (%)		M_n (g.mol ⁻¹)			lp
		PDMS	PMASi	calculé	RMN- ¹ H	TD-SEC	
MC1M1	98,5	39	61	14860	14460	18800	1,07
MC1M2	97,0	25	75	24380	22890	29000	1,13
MC1M3	95,0	19	81	30500	28810	38750	1,12
MC1M4	91,5	14	86	42290	39320	46300	1,13
MC1M5	90,0	12	88	50390	45540	55400	1,16

Le Tableau II-7 met en évidence le contrôle de la polymérisation sur une large gamme de masse molaire en utilisant MC1 comme macro-CTA. Les masses molaires déterminées par TD-SEC, RMN-¹H et des valeurs cibles sont proches. L'augmentation de l'indice de polymolécularité lorsque les masses molaires augmentent indique une perte de contrôle de la polymérisation lorsqu'une faible

concentration de l'agent de transfert de chaîne est utilisée. Les indices de polymolécularité restent inférieurs à 1,2.

4.1.2. Effet de la longueur de la chaîne de PDMS sur la vitesse de la polymérisation

Un des facteurs qui influence la cinétique de polymérisation est la longueur des chaînes propageantes. La viscosité du milieu réactionnel augmente et la mobilité des chaînes propageantes diminue si ces dernières deviennent plus longues. Par conséquent, la vitesse de la polymérisation ralentit. Mais, il est à noter que dans certains cas, la vitesse de polymérisation augmente grâce à la croissance des chaînes propageantes. Ce phénomène, dit effet de gel, a été rapporté lors de la polymérisation radicalaire conventionnelle de méthacrylates d'alkyle tel que le MMA et l'explication donnée reposait sur une diminution relative des réactions de terminaison par recombinaison.²⁹

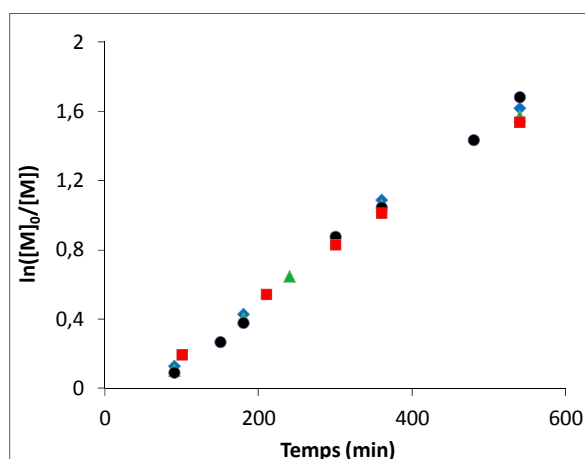


Figure II-18. Évolution de $\ln ([M]_0/[M])$ en fonction du temps lors de la polymérisation du MASi (M_n théorique du bloc PMASi = 19000 g.mol⁻¹) en utilisant (◆) CDMP; (▲) MC; (●) MC1 et (■) MC3 comme CTAs.

Différents PDMS-CTAs de masses molaires croissantes ont été utilisés dans cette étude. La Figure II-18 montre des vitesses de consommation du monomère au cours du temps similaires en présence de CDMP, MC, MC1 et MC3. Les conversions après 9 h de réaction sont de 80%, 79%, 81% et 79% en utilisant respectivement le CDMP, MC1, MC2 et MC3. Cela veut dire que la vitesse de la polymérisation n'est pas influencée par la longueur des chaînes propageantes dans la gamme des masses molaires utilisées.

4.1.3. Détermination de la constante globale de vitesse de polymérisation k_g

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature chimique du CTA, la constante globale de vitesse de polymérisation du MASi en présence de CDMP comme CTA a été déterminée. Les

conditions de polymérisation sont les suivantes : une concentration en MASi de 1,5 mol.L⁻¹, une concentration en CTA de 0,012 mol.L⁻¹, un rapport molaire [CTA]/[AIBN] égal à 5/1, une température de réaction de 70°C, dans le toluène comme solvant de réaction.

En accord avec le mécanisme de la polymérisation par le procédé RAFT, la cinétique de polymérisation devrait être similaire à celle de la polymérisation radicalaire conventionnelle.³⁰ La vitesse de disparition de monomère, qui est synonyme de la vitesse de polymérisation, est donnée par.²⁹

$$V_a + V_p = -\frac{d[M]}{dt} \quad \text{Eq. II-11}$$

Où V_a , V_p sont respectivement les vitesses d'amorçage et de propagation. En considérant que le nombre de monomères intervenant dans la réaction d'amorçage est négligeable devant le nombre de monomères prenant part à la réaction de propagation, la vitesse de propagation représente la vitesse de polymérisation :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P_n^\bullet] \cdot [M] \quad \text{Eq. II-12}$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation; $[P_n^\bullet]$ est la concentration en radicaux et $[M]$ est la concentration en monomères.

Après une période très courte, l'état quasi-stationnaire, caractérisé par une concentration constante de radicaux dans le milieu, est atteint, la quantité de radicaux qui est capable d'amorcer la polymérisation est égale à la quantité de radicaux qui disparaissent par terminaison, d'où :

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = 2k_t \cdot [P_n^\bullet] \cdot [P_n^\bullet] \quad \text{Eq. II-13}$$

où f est la constante d'efficacité de l'amorceur; k_d la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur; $[I]$ la concentration instantanée de l'amorceur; k_t la constante de vitesse de terminaison.

L'équation Eq. II-13 est réécrite :

$$[P_n^\bullet] = \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{1/2} = \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. II-14}$$

où $[I]_0$ est la concentration initiale de l'amorceur.

En remplaçant l'équation Eq. II-14 dans l'équation Eq. II-12, on obtient :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. II-15}$$

Si la concentration en amorceur est considérée comme constante, l'intégration de l'équation Eq. II-15 donne :

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot t = k_g \cdot [I]^{1/2} \cdot t \quad \text{Eq. II-16}$$

$k_g = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2}$ est la constante globale de vitesse de polymérisation. Cette valeur correspond à la pente de $\ln ([M]_0/[M])/[I]^{1/2}$ en fonction du temps.

Selon la Figure II-19, la valeur de la constante globale de vitesse d'homopolymérisation du MASi obtenue est de $11 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Nguyen, M. N. et al.³¹ ont également déterminé la constante globale de vitesse d'homopolymérisation du MASi en absence de CTA, dans les mêmes conditions opératoires (solvant toluène; concentration en MASi de $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 70°C , amorceur AIBN). La valeur rapportée est de $12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette constante de vitesse globale semble diminuer lorsque la concentration en CDMP augmente. La valeur de la constante globale de vitesse de polymérisation est de $10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration en CDMP égale à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette légère diminution a été souvent rapportée dans la littérature et est attribuée au caractère partant du groupement R, relié aux valeurs de constante de vitesse de fragmentation de k_{f1-3} , et à la capacité de réamorçage des radicaux correspondant R^\bullet , relié au paramètre cinétique k_i (Schéma I – 11, chapitre I).

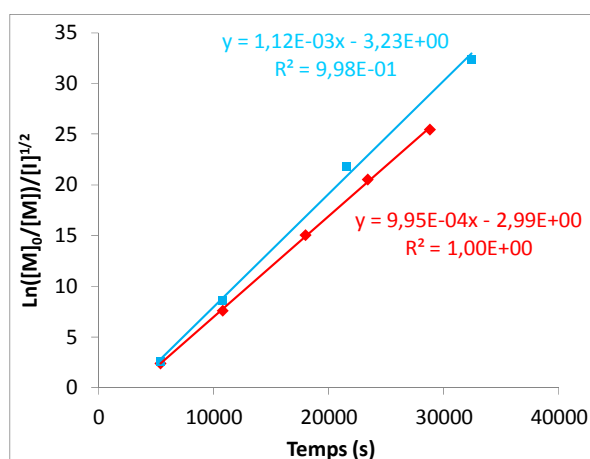


Figure II-19. Évolution de $\ln ([M]_0/[M])/[I]^{1/2}$ en fonction du temps pour la polymérisation du MASi en présence du CDMP à concentration molaire (◆) $0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et (■) $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.2. Synthèse de copolymères à bloc PDMS-bloc-P(MASi-stat-BMA)

En raison de la valeur élevée de la température de transition vitreuse (T_g) du PMASi (142°C),³² les films à base de PDMS-bloc-PMASi sont fragiles et des fissures apparaissent au cours de la formation du film par évaporation du solvant (paragraphe 4 du chapitre III). Il est donc nécessaire d'introduire un co-monomère dans le deuxième bloc pour baisser sa T_g . Le méthacrylate de butyle (BMA) a été choisi dans ce but car la T_g du PBMA est faible ($20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$).³³ En outre, ce monomère appartient à la famille des monomères méthacryliques comme le MASi et sa polymérisation par le

procédé RAFT en présence de trithiocarbonates comme CTAs est possible.³⁴ Dans un premier temps, les rapports de réactivité du MASi et du BMA ont été déterminés. Puis, différents copolymères diblocs PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) et triblocs P(MASi-*stat*-BMA)-*bloc*-PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) ont été préparés en variant les rapports molaires entre le MASi et le BMA, et les masses molaires du bloc P(MASi-*stat*-BMA) (Schéma II-6).

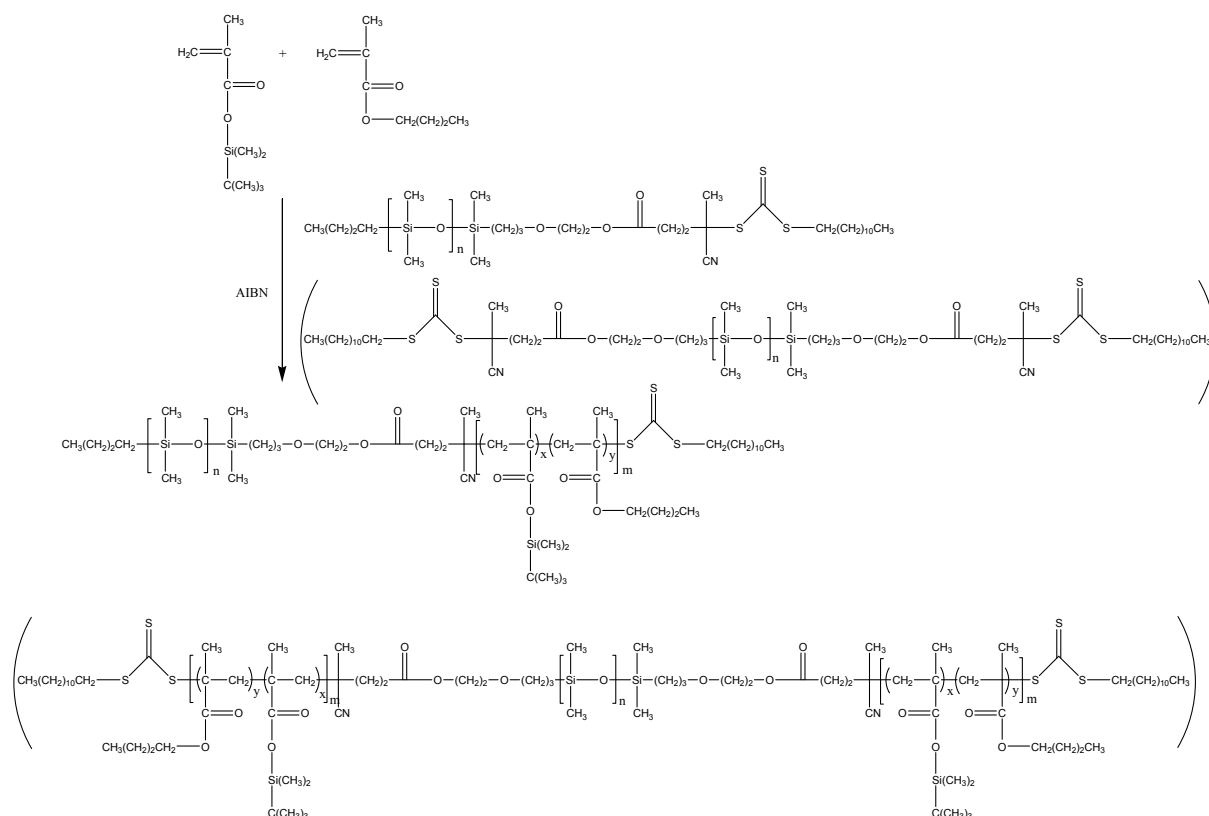


Schéma II-6. Synthèse d'un copolymère dibloc PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) ou tribloc P(MASi-*stat*-BMA)-*bloc*-PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) par le procédé RAFT.

4.2.1. Détermination des rapports de réactivité

La plupart des procédures pour déterminer les rapports de réactivité peut être classée en deux méthodes. Il est accepté que la méthode linéaire des moindres carrés, par exemple la méthode de Fineman-Ross³⁵ ou la méthode de Kelen-Tüdös,³⁶ peut être applicable seulement lorsque la conversion en monomères est faible. Il existe également la méthode de Kelen-Tüdös étendu.³⁷ Une méthode linéaire proposée par Mao et al.³⁸ permet également de calculer les rapports de réactivité pour des conversions en monomères élevées. Si la conversion en monomères est élevée, la méthode des moindres carrés (non-linear least squares method) associée à l'équation de Mayo-Lewis³⁹ est également utilisée. Cette dernière méthode est utilisée dans notre étude (annexe).

Pour déterminer les rapports de réactivité du MASi et du BMA, la copolymérisation entre ces deux monomères, en absence ou en présence de macro-CTA MC1, a été réalisée dans du toluène à 70°C. La fraction molaire en monomères (f_i) varie de 0,2 à 0,8. Le mode opératoire est présenté dans la partie 1.6 du chapitre V. La fraction molaire de chaque unité monomère dans le copolymère final (F_i) a été déterminée par RMN- ^1H . Les résultats calculés sont regroupés dans le Tableau II-8. Les valeurs obtenues permettent ainsi de tracer l'évolution de la composition instantanée (Figure II-20).

Tableau II-8. Rapports de réactivité du MASi et du BMA.

r_1, r_2	Sans CTA	Avec macro-CTA MC1
r_{MASi}	$1,13 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,04$
r_{BMA}	$0,97 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$

La valeur de r_{MASi} est identique en absence ou en présence du MC1. Celle de r_{BMA} diminue légèrement en présence du MC1 mais reste dans le même ordre de grandeur. La valeur de r_{MASi} supérieure à 1 signifie que le macroradical PMASi^\bullet réagit préférentiellement avec le MASi. La valeur de r_{BMA} inférieure à 1 signifie que le macroradical PBMA^\bullet réagit aussi préférentiellement avec le MASi. Par conséquent, au début de la copolymérisation, le copolymère formé est légèrement plus riche en MASi que la solution initiale. La solution devient alors plus riche en BMA avec la conversion, ce qui conduit à une augmentation de la teneur en BMA du copolymère. L'augmentation de la valeur de r_{BMA} en absence de MC1 diminue la dérive de la composition au long de la chaîne du bloc P(MASi-*stat*-BMA). Néanmoins, dans les deux cas, r_{MASi} et r_{BMA} sont assez proches de l'unité, donc la différence de la composition le long de la chaîne polymère est faible et le copolymère obtenu est considéré comme statistique (Figure II-21).

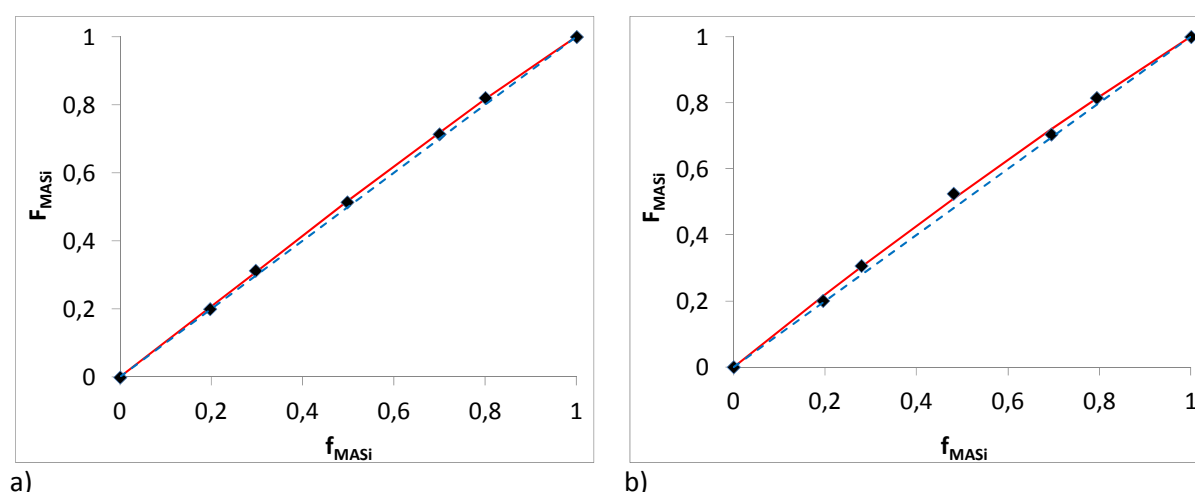


Figure II-20. Variation de la composition instantanée pour la copolymérisation du MASi et du BMA dans le toluène à 70°C (a) en absence de macro-CTA MC1 et (b) en présence de MC1. (◆) Valeurs expérimentales, (—) courbe obtenue à partir de l'équation de Mayo-Lewis et des valeurs de r_{MASi} et r_{BMA} déterminées, (---) droite théorique si $r_{\text{MASi}} = r_{\text{BMA}} = 1$.

La valeur de r_{MASi} supérieur à 1 a également été rapportée pour le MASi copolymérisé avec le MMA en absence de CTA ou en présence du dithiobenzoate de cumyle (CDB) comme CTA dans le toluène à 70°C,³¹ pour le MASi copolymérisé en masse avec le MMA à 70°C,⁴⁰ et pour le MASi copolymérisé avec le méthacrylate de poly(diméthylsiloxane).⁴¹

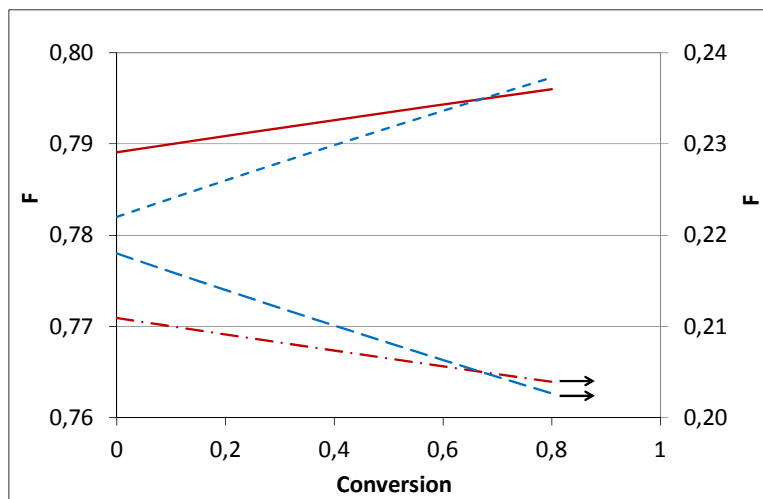


Figure II-21. Dérive de composition (— et - -) du MASi et (- - - et —) du BMA calculée à partir des valeurs de r_{MASi} et de r_{BMA} obtenues pour la copolymérisation du MASi et du BMA en absence ■ de CDMP et ■ en présence de macro-CTA MC1.

4.2.2. Synthèse de copolymères diblocs et triblocs

Cette partie consiste en la synthèse de copolymères diblocs PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) et triblocs P(MASi-*stat*-BMA)-*bloc*-PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) à partir de six macro-CTAs. Les conditions opératoires sont présentées dans la partie 1.5 du chapitre V.

Deux nomenclatures sont utilisées pour différencier le rapport molaire entre le BMA et le MASi dans le bloc méthacrylate. Ce sont MCyABz ($y = 1$) et MCyMBz.

Pour les copolymères notés MCyABz, la masse molaire moyenne en nombre théorique du bloc P(MASi-*stat*-BMA) varie de 9000 g.mol⁻¹ à 51000 g.mol⁻¹ et le rapport molaire théorique entre le BMA et le MASi est de 3,5, sauf pour le copolymère MC1AB2 pour lequel le rapport est de 1,8.

Pour les copolymères notés MCyMBz, la masse molaire moyenne en nombre théorique du bloc P(MASi-*stat*-BMA) varie de 9000 g.mol⁻¹ à 51000 g.mol⁻¹ pour les copolymères diblocs et de 4500 g.mol⁻¹ à 26500 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs. Le rapport molaire théorique entre le BMA et le MASi est de 6. Il est à noter que la masse molaire moyenne en nombre théorique du bloc P(MASi-*stat*-BMA) dans les copolymères triblocs est la moitié de celle dans les copolymères diblocs s'ils ont la même valeur de z .

Les caractéristiques de l'ensemble des copolymères synthétisés sont reportées dans le Tableau II-9.

Les résultats présentés dans le Tableau II-9 mettent en évidence des conversions en fin de réaction supérieures à 85,5% pour le MASi et à 80,7% pour le BMA. La composition molaire des unités monomères dans les copolymères préparés varie de 6% à 72% pour le DMS, de 4% à 22% pour le MASi, et de 24% à 82% pour le BMA. L'ensemble des copolymères diblocs et triblocs préparés ont des valeurs de M_n proches de celles attendues avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,3. D'une manière générale, les indices de polymolécularité des copolymères triblocs sont légèrement plus élevés que ceux des copolymères diblocs correspondants. En plus, le copolymère tribloc MC7MB1 est plus dur que le copolymère dibloc MC3MB1 bien que leur composition soit similaire.

Tableau II-9. Récapitulatif des copolymères synthétisés.

PDMS		Copolymères	Conversion (%) ^a		% en mol ^a			% en masse ^a			M_n (g.mol ⁻¹)			I_p
Type	M_n (g.mol ⁻¹)		MASi	BMA	DMS	MASi	BMA	DMS	MASi	BMA	RMN- ¹ H	TD-SEC	Calculé	
PDMS-OH	1k	MCMB1	97,8	96,1	22	11	67	12	16	72	12900	10400	10600	1,09
		MCMB2	99,9	91,6	12	14	74	6	20	74	25000	20700	19700	1,14
		MCMB3	92,0	85,9	10	15	75	5	21	74	30800	26300	27100	1,08
		MCMB4	90,0	84,2	8	15	77	4	21	75	38500	32200	33500	1,08
		MCMB5	93,9	86,3	7	16	77	3	21	76	43900	39000	41000	1,10
		MCMB6	93,8	84,2	6	16	78	3	21	76	48300	42700	45500	1,11
	5k	MC1AB1	98,6	96,2	63	7	30	45	13	42	12700	16600	13200	1,13
		MC1AB2	92,5	88,9	38	22	40	22	35	43	25900	33000	25600	1,21
		MC1AB4	94,7	90,4	40	13	47	24	22	54	23400	25800	23200	1,09
		MC1AB5	92,0	87,4	34	15	51	19	23	58	28700	31000	28600	1,09
		MC1AB6	89,8	83,3	28	16	56	15	25	60	36300	37500	37100	1,12
		MC1AB7	87,4	80,7	23	18	59	13	26	61	43600	45200	44200	1,12
		MC1AB8	88,0	82,8	21	18	61	11	25	64	49400	50200	51700	1,14
		MC1MB1	97,0	94,2	56	6	38	39	11	50	15000	16800	14500	1,12
		MC1MB2	96,4	93,1	39	9	52	24	15	61	24000	28000	23800	1,17
		MC1MB3	94,0	89,9	30	10	60	18	15	67	32100	34500	32200	1,15
		MC1MB4	89,8	84,8	26	11	63	15	16	69	38000	44800	37400	1,15
		MC1MB5	89,9	84,0	23	11	66	13	17	70	43800	50000	42900	1,15
		MC1MB6	90,3	83,3	21	12	67	11	18	71	48900	52300	49000	1,14

^a calculé par RMN-¹H

Tableau II-9 (suite). Récapitulatif des copolymères synthétisés.

PDMS		Copolymère	Conversion (%) ^a		% en mol ^a			% en masse ^a			M_n (g.mol ⁻¹)			I_p
Type	M_n (g.mol ⁻¹)		MASi	BMA	DMS	MASi	BMA	DMS	MASi	BMA	RMN- ¹ H	TD-SEC	Calculé	
PDMS-OH	10k	MC3MB1	99,4	96,4	72	4	24	57	8	35	19200	23600	19700	1,04
		MC3MB2	98,7	92,3	56	6	38	39	12	49	27600	32100	28800	1,06
		MC3MB3	95,5	88,0	47	8	45	31	13	56	35000	39400	37000	1,07
		MC3MB4	94,7	88,4	41	8	51	26	14	60	41600	44500	44200	1,08
		MC3MB5	96,5	88,3	37	9	54	23	15	62	47300	55600	50500	1,09
		MC3MB6	97,1	88,3	31	10	59	18	16	66	57600	59700	58700	1,10
HO-PDMS-OH	1k	MC9MB1	99,0	97,5	26	10	64	15	16	69	12400	12800	11500	1,18
		MC9MB3	98,0	96,5	8	13	79	4	18	78	37400	29600	30500	1,18
		MC9MB6	98,8	96,8	5	13	82	3	18	79	60400	57500	51900	1,23
	5k	MC5MB1	99,2	99,0	55	6	39	37	12	51	14800	18600	15000	1,10
		MC5MB3	97,4	95,7	29	10	61	17	16	67	34700	30200	34500	1,14
		MC5MB6	97,1	94,9	19	12	69	10	17	73	55300	52700	55200	1,17
	10k	MC7MB1	99,4	99,0	72	4	24	56	9	35	21100	21400	21100	1,07
		MC7MB3	98,5	97,0	45	8	47	29	13	58	36400	37000	38600	1,23
		MC7MB6	99,0	98,0	32	9	59	19	15	66	55300	60000	61260	1,18

^a calculé par RMN-¹H

Un suivi cinétique de la copolymérisation a été également réalisé à partir du macro-CTA MC1. La conversion de chaque monomère lors de la copolymérisation a été déterminée par RMN-¹H utilisant du chloroforme deutéré comme solvant. Pour le monomère BMA, le signal des protons méthylènes 'h' (voir la Figure II-27) se déplacent de 4,23 ppm à 4 ppm quand le monomère est converti en polymère. La conversion est calculée en se reposant sur ce déplacement chimique selon l'équation Eq. II-1 pour le monomère MASi, et l'équation Eq. II-17 pour le monomère BMA.

$$Conversion_{BMA}(\%) = \frac{I_{4ppm}}{I_{4ppm} + I_{4,23ppm}} \cdot 100 \quad \text{Eq. II-17}$$

où $I_{4,23ppm}$ et I_{4ppm} sont respectivement les intensités des proton 'h' dans le monomère et le polymère.

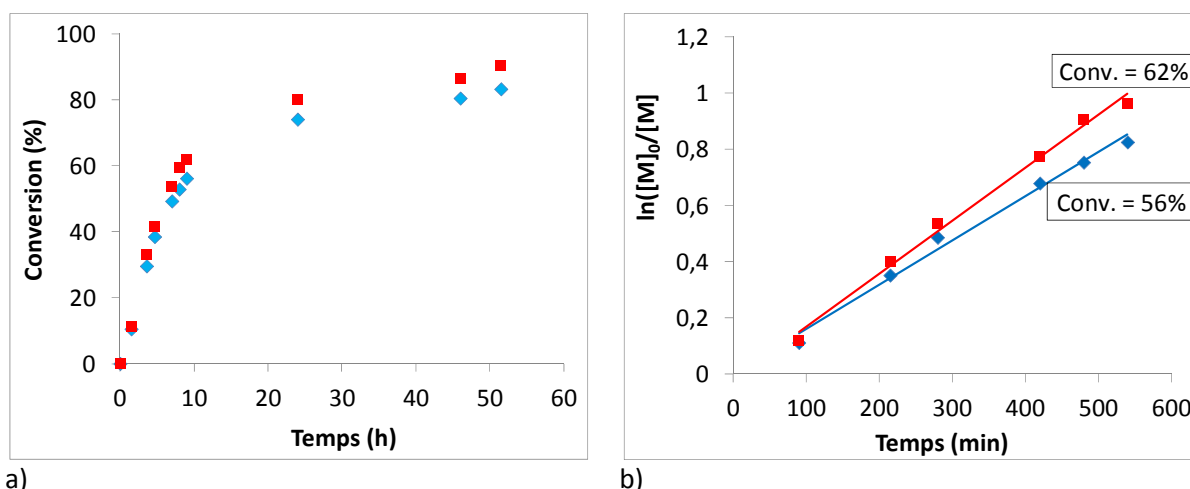


Figure II-22. Évolution (a) de la conversion et (b) de $\ln([M]_0/[M])$ (■) du MASi et (◆) du BMA en fonction du temps lors de la polymérisation RAFT du second bloc à partir de MC1, dans le toluène à 70°C. La molaire moyenne en nombre attendue du bloc P(MASi-*stat*-BMA) est de 51000 (g.mol⁻¹).

Le résultat présenté sur la Figure II-22a montre que des taux de conversion de l'ordre de 83% pour le BMA et de 90% pour le MASi sont obtenus après 52 h de polymérisation. De plus, l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est linéaire (Figure II-22b) jusqu'à des taux de conversion de 56% pour le BMA et de 62% pour le MASi. Il est également observé que la vitesse de consommation du MASi est légèrement plus rapide que celle du BMA. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus précédemment lors de la détermination des rapports de réactivité de ces deux monomères obtenus (partie 4.2.1). La Figure II-23a met en évidence que les pics du signal RI en TD-SEC restent monomodaux et se déplacent vers les hautes masses molaires au cours de la copolymérisation. En outre, les pics sont de plus en plus étroits. La longueur d'onde du détecteur UV de la TD-SEC a été fixée à 298 nm qui est la bande d'absorption du groupement trithiocarbonate. A cette longueur d'onde, les unités de répétition DMS, MASi, et BMA dans le copolymère n'absorbent pas et il est alors possible d'estimer la quantité du macro-CTA convertie en copolymère à bloc. La Figure II-23b montre qu'il reste une partie de macro-CTA non réagi après 78 h de polymérisation. Le

logiciel Origin 6.0 a été utilisé pour déconvoluer les deux pic superposés. Le pourcentage du macro-CTA converti en copolymère a été estimé en reposant sur l'aire des pics déconvolués. Dans le cas de MCMB3, le résultat de la déconvolution du pic UV en TD-SEC après 78 h de polymérisation est présenté sur la Figure II-24 et le pourcentage de MC converti en copolymère est $635/(635 + 78) \times 100 = 89\%$.

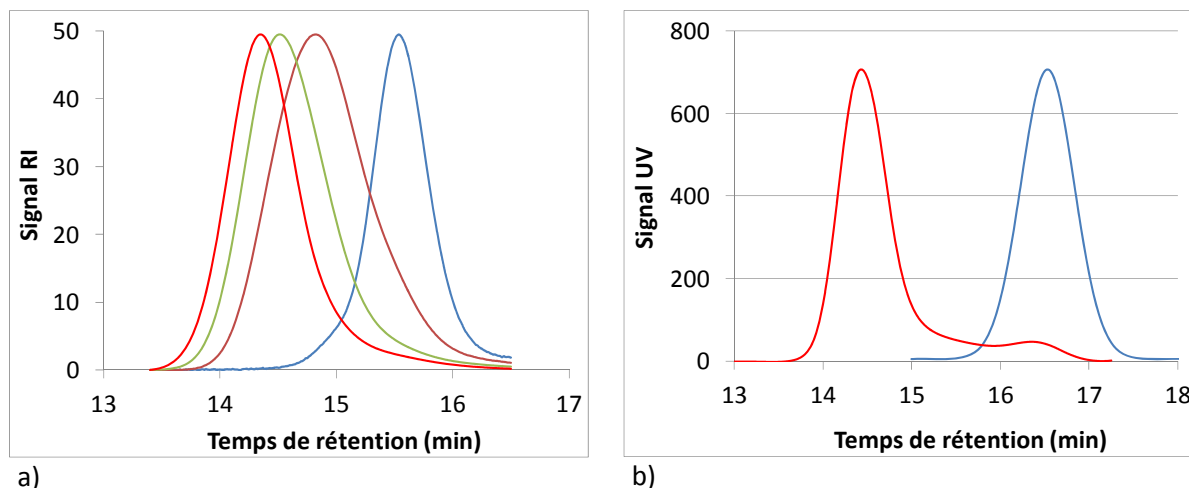


Figure II-23. Évolution du pic (a) du signal RI et (b) du signal UV ($\lambda = 298$ nm : bande d'absorption du CTA) en TD-SEC lors de la polymérisation du MASi et du BMA à partir de MC1 et de MC respectivement. (a) Les pics de droite à gauche correspondent respectivement aux temps de réaction de 0 h, 1,5 h, 3,5 h et 9 h. M_n attendue de $51000 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$. (b) Les pics de droite à gauche correspondent aux temps de réaction de 0 h et 78 h respectivement. M_n attendue de $31000 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$.

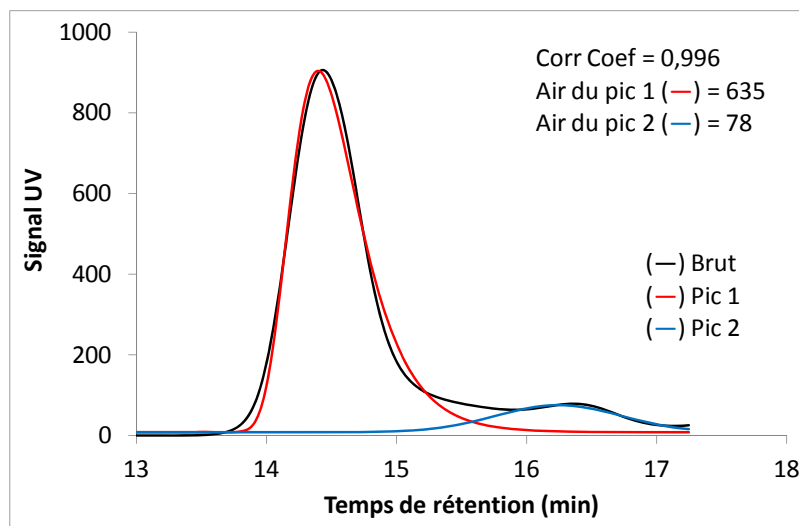


Figure II-24. Résultat de la déconvolution des pics obtenus par le signal UV ($\lambda = 298$ nm) en TD-SEC après 78 h de polymérisation du MASi et du BMA en présence du MC. Logiciel Macrocal Origin 6.0.

Une relation empirique entre le pourcentage du bloc P(MASi-*stat*-BMA) et la valeur de dn/dc du copolymère dibloc ou tribloc a été trouvée en se reposant sur l'évolution des valeurs de dn/dc des

copolymères MCyMBz en fonction du pourcentage du bloc P(MASi-*stat*-BMA) dans les copolymères (Figure II-25). La courbe de tendance obtenue est bien linéaire. Cela montre qu'elle suit bien l'équation Eq. II-8. Cette relation empirique a donc été utilisée pour estimer les valeurs de dn/dc des copolymères formés lors de la copolymérisation. Ces dernières permettent de calculer les valeurs de M_n des copolymères lors de la copolymérisation par TD-SEC.

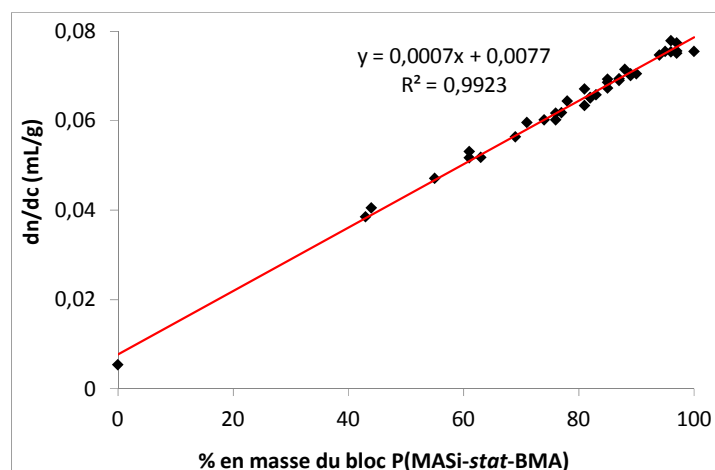


Figure II-25. Évolution de la valeur de l'incrément de l'indice de réfraction (dn/dc) en fonction de la composition des copolymères. (—) courbe de tendance, (◆) points expérimentaux.

La Figure II-26 montre l'évolution linéaire de M_n en fonction de la conversion totale en monomères au cours de la polymérisation du deuxième bloc. Les masses molaires des copolymères estimées par TD-SEC augmentent en accord avec le déplacement des pics du signal RI en TD-SEC vers des valeurs élevées (Figure II-23a). A hautes conversions, les masses molaires expérimentales et théoriques sont proches.

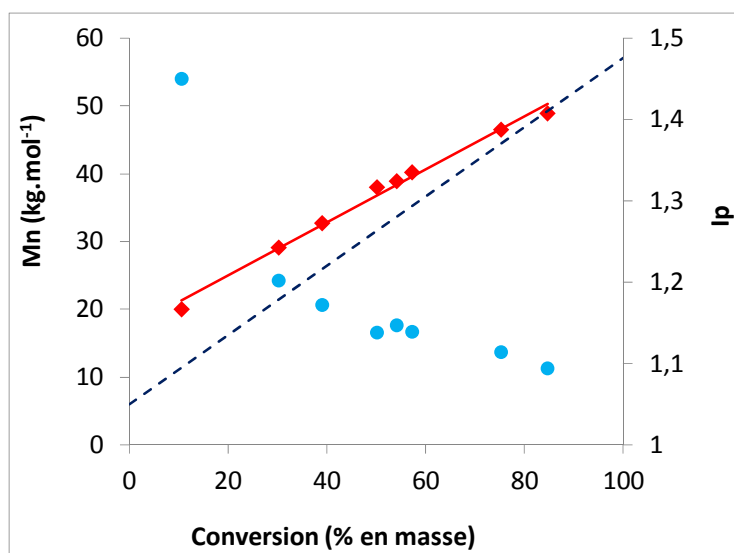


Figure II-26. Évolution (◆) des masses molaires moyennes en nombre et (●) des indices de polymolécularité en fonction de la conversion totale en monomères lors de la polymérisation RAFT du second bloc à partir de MC1, dans le toluène à 70°C. La masse molaire moyenne en nombre

attendue du bloc poly(MASi-*stat*-BMA) est de 51000 (g.mol⁻¹). La droite en --- représente la droite théorique.

La Figure II-27 présente le spectre RMN-¹H d'un copolymère purifié PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA). L'apparition des pics caractéristiques du PMASi et du PBMA prouve l'incorporation des deux monomères dans le copolymère. La RMN-¹H a été également utilisée pour déterminer les valeurs de M_n à partir de l'équation Eq. II-18.

$$M_{n,\text{copolymère}} = (N_{\text{DMS}} \cdot \frac{I_d}{I_a}) \cdot M_{\text{MASi}} + (N_{\text{DMS}} \cdot \frac{3 \cdot I_h}{I_a}) \cdot M_{\text{BMA}} + M_{n,\text{macro-CTA}} \quad \text{Eq. II-18}$$

où I_h est l'intensité des protons 'h' (Figure II-27); M_{BMA} la masse molaire du BMA; $N_{\text{DMS}} \cdot \frac{3 \cdot I_h}{I_a}$ est le nombre d'unités BMA dans le copolymère; les autres composants ont été expliqués dans les équations Eq. II-9. et Eq. II-10.

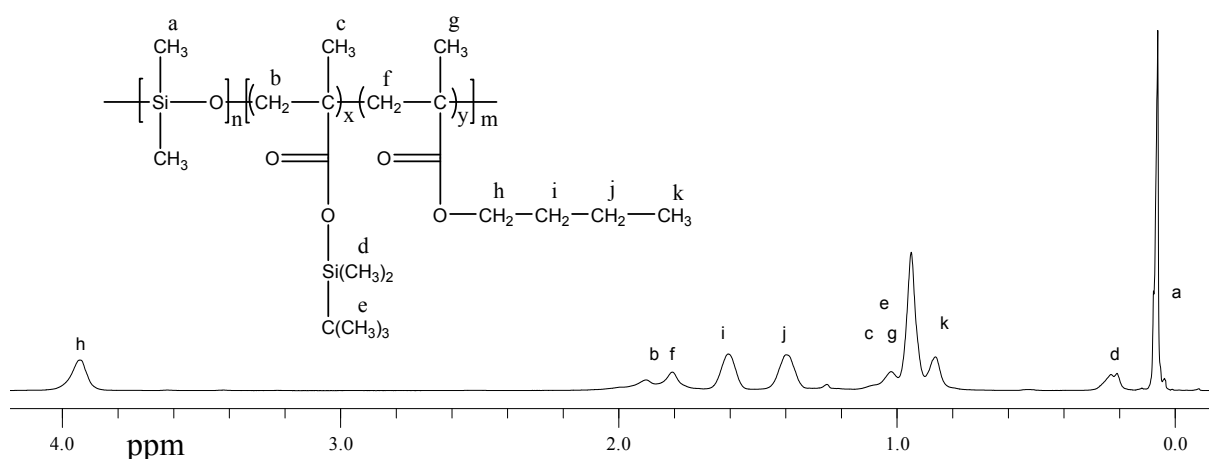


Figure II-27. Spectre RMN-¹H d'un copolymère purifié PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) (MC1MB2, à base de PDMS 5k) dans le chloroforme deutéré ($\delta = 7,26$ ppm).

Selon le Schéma II-6, les copolymères synthétisés présentent une (dans le cas de copolymères diblocs) ou deux (dans le cas de copolymères triblocs) extrémité(s) trithiocarbonate(s). Les observations relevées sur le signal RI et le signal UV de la TD-SEC à la longueur d'onde de 298 nm (bande d'absorption du groupement trithiocarbonate) révèlent que ces extrémités trithiocarbonates se décomposent au bout de cinq jours de stockage dans le THF à température ambiante (Figure II-28). Le pic du signal UV correspondant aux chaînes dormantes disparaît. Parallèlement, il apparaît un nouveau pic sur le signal RI pour un temps de rétention plus élevé correspondant à un produit de plus faible volume hydrodynamique. Cette instabilité des extrémités trithiocarbonates a déjà été rapportée par Gruending et al. pour un poly(méthacrylate de méthyle) et un polystyrène porteurs d'un groupement cumyldithiobenzoate aux extrémités.⁴² Ces auteurs ont montré que le taux de dégradation dépendait fortement de la teneur en hydroperoxydes dans le solvant. Le même

phénomène a été observé pour l'ensemble de nos macro-CTAs et le CDMP. Un exemple est donné pour le macro-CTA MC1 en Figure II-29.

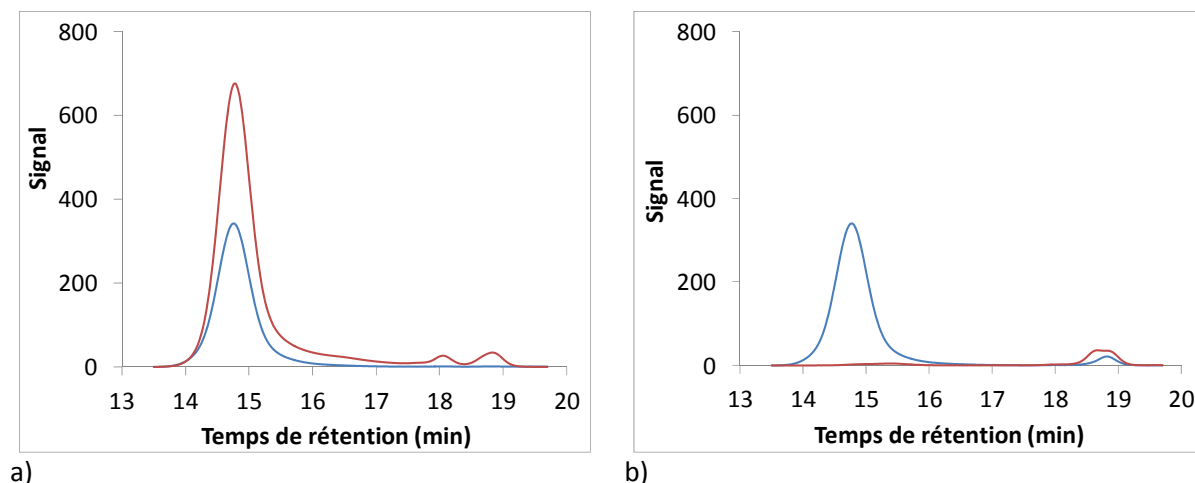


Figure II-28. Superposition des signaux (—) RI et (—) UV de MC1MB1 (à base de PDMS 5k) (a) avant et (b) après 5 jours de stockage dans le THF à température ambiante.

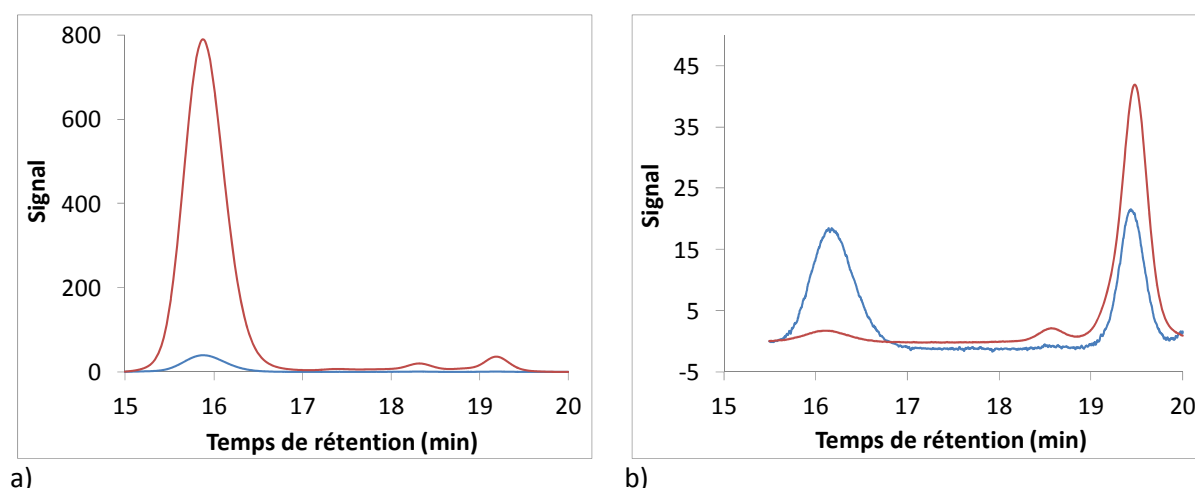


Figure II-29. Superposition des signaux (—) RI et (—) UV de MC1 (a) avant et (b) après 5 jours de stockage dans le THF à température ambiante.

5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, six macro-agents de transfert de chaîne ont été synthétisés par une réaction d'estérification entre le CDMP et six PDMS mono- ou di-hydroxylés avec des rapports molaires $[OH] : [COOH] : [DCC] : [DMAP]$ égaux à 1 : 1,5 : 2 : 0,2, une concentration $[OH]$ égale à $0,028 \text{ mol.L}^{-1}$, pour une température de réaction de 60°C dans le dichlorométhane. Ces six macro-CTAs diffèrent par leur masse molaire M_n et le nombre de groupes fonctionnels. Les résultats obtenus ont montré que le rendement de réaction dépend de la masse molaire du PDMS hydroxylé de départ et du solvant utilisé pour la purification des macro-CTAs.

Le contrôle de la polymérisation du MASi par le procédé RAFT dans le toluène, à 70°C, en présence de CDMP ou de macro-CTA (MC1) a été démontré. Une évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion en monomères et de faibles indices de polymolécularité ont été obtenus.

Le caractère contrôlé de la copolymérisation par le procédé RAFT du MASi et du BMA utilisant un macro-CTA monofonctionnel a pu être mis en évidence. Le suivi cinétique a montré que la vitesse de consommation du MASi est légèrement plus rapide que celle du BMA lors de la copolymérisation. Une relation empirique entre le dn/dc et le pourcentage du bloc PMASi et du bloc P(MASi-*stat*-BMA) a été trouvée. Les masses molaires moyennes en nombre, déterminées par TD-SEC en utilisant les valeurs de dn/dc déduites de la relation empirique définie, évoluent linéairement en fonction de la conversion en monomères. Les indices de polymolécularité obtenus sont faibles et inférieurs à 1,3. Les valeurs des rapports de réactivité obtenues pour le couple MASi/BMA confirment la formation d'un deuxième bloc statistique P(MASi-*stat*-BMA) pour les différentes copolymères diblocs et triblocs préparés. Les masses molaires moyennes en nombre de l'ensemble des copolymères varient de 10400 g.mol⁻¹ à 60000 g.mol⁻¹. La composition molaire des unités monomères dans les différents copolymères varie de 6% à 72% pour le DMS, de 4% à 22% pour le MASi, et de 24% à 82% pour le BMA.

Dans le chapitre suivant, les copolymères seront caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), microscopie à force atomique (AFM), et par mouillabilité.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

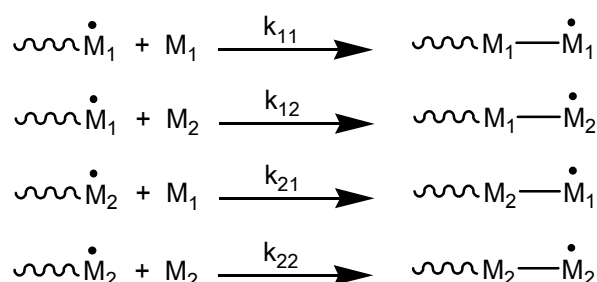
- (1) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
- (2) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 463–473.
- (3) Pramanik, N. B.; Bag, D. S.; Alam, S.; Nando, G. B.; Singha, N. K. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3365–3374.
- (4) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margailan, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5680–5689.
- (5) Axel H. E. Müller and Krzysztof Matyjaszewski (Ed). *controlled and living polymerizations*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- (6) Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300–8306.
- (7) Vana, P.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 823–835.
- (8) Mueller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326–4333.
- (9) Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 33–38.
- (10) Christopher Barner-Kowollik. *Handbook of RAFT Polymerization*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (11) Karunakaran, R.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4284–4290.
- (12) Pavlović, D.; Linhardt, J. G.; Künzler, J. F.; Shipp, D. A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7033–7048.
- (13) Zheng, Y.; Yao, K.; Lee, J.; Chandler, D.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5922–5924.
- (14) Zhou, C.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1635–1641.
- (15) Wadley, M. L.; Cavicchi, K. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 635–640.
- (16) Staisch, I. *Novel siloxane block copolymers*, The University of Stellenbosch, 2008.
- (17) Xu, X.; Liu, C.; Huang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 2180–2188.
- (18) Magenau, A. J. D.; Martinez-Castro, N.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2353–2359.
- (19) Barsbay, M.; Güven, O.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L. *Polymer* **2009**, *50*, 973–982.
- (20) Liu, G.; Ma, S.; Li, S.; Cheng, R.; Meng, F.; Liu, H.; Zhong, Z. *Biomaterials* **2010**, *31*, 7575–7585.
- (21) Dziczkowski, J.; Soucek, M. D. *J. Coat. Technol. Res.* **2010**, *7*, 587–602.
- (22) De Brouwer, H.; Schellekens, M. A. J.; Klumperman, B.; Monteiro, M. J.; German, A. L. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3596–3603.
- (23) Yan, L.; Tao, W. *Polymer* **2010**, *51*, 2161–2167.
- (24) Wu, L.; McHale, R.; Feng, G.; Wang, X. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, *2011*.
- (25) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522–524.
- (26) Zhao, H.; Gu, W.; Sterner, E.; Russell, T. P.; Coughlin, E. B.; Theato, P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6433–6440.

- (27) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers*.
- (28) Cotts, P. M.; Siemens, R. *Polymer* **1991**, *32*, 3052–3056.
- (29) Odian, G. *Principes of Polymerization*; Fourth Edition, Wiley - Interscience, 2004
- (30) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, (Bill) YK; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993–1001.
- (31) Nguyen, M. N. Synthèse d'homo – et co-polymères à base de méthacrylate silylé par le procédé RAFT. Application pour peintures autopolissantes et antisalissures, Université du Sud Toulon Var, 2006.
- (32) Bressy, C.; Nguyen, M. N.; Tanguy, B.; Ngo, V. G.; Margaihan, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1260–1268.
- (33) Malhotra, S. L.; Minh, L.; Blanchard, L. P. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1983**, *19*, 559–578.
- (34) Vora, A.; Nasrullah, M. J.; Webster, D. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8586–8592.
- (35) Fineman, M.; Ross, S. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- (36) Kelen, T.; Tüdös, F. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1975**, *9*, 1–27.
- (37) Tüdös, F.; Kelen, T.; Földes-bereznich, T.; Turcsányi, B. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1976**, *10*, 1513–1540.
- (38) Mao, R.; Huglin, M. B. *Polymer* **1993**, *34*, 1709–1715.
- (39) Meyer, V. E.; Lowry, G. G. *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 2843–2851.
- (40) Durand, P. Synthèse de polymères et de copolymères méthacryliques. Mise au point de nouvelles formulations marines autopolissantes, Université du Sud Toulon Var, 1993.
- (41) Lejars, M. Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT. Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC, Université du Sud Toulon Var, 2012.
- (42) Gruendling, T.; Pickford, R.; Guilhaus, M.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7447–7461.

7. ANNEXES

Détermination de rapports de réactivité

Dans le modèle terminal, la composition au cours d'une copolymérisation radicalaire est déterminée par la réactivité chimique du radical terminal de la chaîne en propagation. Lors d'une copolymérisation entre deux monomères M_1 et M_2 , deux types d'espèces propageantes existent, celles qui se terminent par une unité monomère de structure M_1 (poly- M_1^\bullet) et celles se terminant par M_2 (poly- M_2^\bullet). Seules quatre réactions de propagation sont possibles pour ce système de deux monomères :



où k_{ij} est la constante de vitesse de la réaction d'addition du macro-radical en croissance terminé par M_i sur le monomère M_j .

Les vitesses de consommation partielle de chacun des deux monomères sont exprimées par :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\text{poly} - M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[\text{poly} - M_2^\bullet][M_1] \quad \text{Eq. II-19}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[\text{poly} - M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[\text{poly} - M_1^\bullet][M_2] \quad \text{Eq. II-20}$$

La vitesse globale de polymérisation est donnée par :

$$V_p = -\frac{d[M_1]}{dt} - \frac{d[M_2]}{dt} \quad \text{Eq. II-21}$$

Dans l'approximation des états stationnaires, où chaque type de chaînes en propagation a une concentration constante, alors :

$$\frac{d[\text{poly} - M_1^\bullet]}{dt} = \frac{d[\text{poly} - M_2^\bullet]}{dt} = 0 \quad \text{Eq. II-22}$$

L'équation de composition instantanée du copolymère (équation de Mayo-Lewis) peut alors être définie comme :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \quad \text{Eq. II-23}$$

$$\text{où } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{21}} \text{ et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{12}}$$

Cette équation définit le rapport des concentrations molaires des deux monomères incorporés dans le copolymère, $d[M_1]/d[M_2]$. Il est directement relié à la concentration initiale en monomères, $[M_1]$ et $[M_2]$ ainsi qu'aux rapports de réactivité des monomères r_1 et r_2 des monomères M_1 et M_2 . Ces rapports de réactivité mesurent la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type. Si $\text{poly-}M_1^\bullet$ préfère additionner un monomère M_1 plutôt que M_2 alors $r_1 > 1$ alors que s'il préfère additionner un monomère M_2 plutôt que M_1 alors $r_1 < 1$.

Soit f_1 et f_2 , les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 dans le milieu réactionnel et F_1 et F_2 , les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 incorporés dans le copolymère à un instant donné.

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = 1 - f_2 \quad \text{Eq. II-24}$$

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = 1 - F_2 \quad \text{Eq. II-25}$$

d'où :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2f_1 f_2} \quad \text{Eq. II-26}$$

Cette équation permet de tracer la courbe de composition (courbe de Mayo) qui donne la composition F_1 du copolymère formé à un instant donné en fonction des fractions molaires f_i des monomères au même instant. Suivant les valeurs des rapports de réactivité, plusieurs comportements de copolymérisation peuvent être observés :

- Pour $r_1 = r_2 = 1$, la composition du copolymère formé à tout instant est égale à celle du mélange de monomères. La copolymérisation est parfaitement statistique.
- Pour $r_1 = r_2 = 0$, les monomères M_1 et M_2 sont additionnés à tour de rôle et un copolymère alterné est obtenu.
- Pour $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$, les monomères ont des vitesses de polymérisation différentes entraînant une hétérogénéité de composition dans le copolymère formé, appelée dérive de composition.
- Pour $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$ ou $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$, une composition azéotropique se trouve au point d'intersection entre la courbe de Mayo et la diagonale. La composition du copolymère formé est alors égale à celle du mélange de monomère dont il est issu, quelle que soit la conversion en monomères.

Chapitre III

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COPOLYMÈRES

Sommaire

1. INTRODUCTION	145
2. DÉGRADATION THERMIQUE.....	146
2.1. Dégradation thermique des macro-CTAs.....	146
2.2. Dégradation thermique des homopolymères PMASi et PBMA	149
2.3. Dégradation thermique des copolymères P(MASi- <i>stat</i> -PBMA).....	153
2.4. Dégradation thermique des copolymères à blocs à base de PDMS	154
2.5. Composition chimique des copolymères à base de PDMS	156
3. TEMPÉRATURE DE TRANSITION THERMIQUE	157
3.1. Température de transition thermique des PDMS de départ.....	158
3.2. Température de transition thermique de copolymères à blocs à base de PDMS	160
4. APTITUDE DES COPOLYMÈRES À FORMER UN FILM	166
4.1. Copolymères PDMS- <i>bloc</i> -PMASi (MC1Mx)	166
4.2. Copolymères PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	167
5. ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS	168
5.1. Étude de la morphologie des films par SAXS	169
5.2. Étude de la morphologie des films par AFM	175
6. MOUILLABILITÉ DES SURFACE	178
7. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE PAR AFM	185
8. CONCLUSIONS	188
9. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190
10. ANNEXES.....	192

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur la caractérisation des copolymères synthétisés. Tout d'abord, les copolymères ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique permet d'estimer la composition massique des copolymères et par là-même d'étudier leur stabilité thermique. Par la suite, les températures de transition vitreuse ont été déterminées. Comme les polymères synthétisés seront utilisés en tant que liants dans la formulation de peintures anti-salissures marines, leur propriété filmogène a été examinée et reliée notamment à leur(s) température(s) de transition vitreuse. Une étude préliminaire de séparation de phases dans les films ou revêtements préparés a été réalisée en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et en Microscopie à Force Atomique (AFM). La mouillabilité des surfaces de films de polymères a été évaluée par des mesures d'angles de contact en modes statique et dynamique et par la détermination de leur énergie libre de surface. Finalement, les modules d'élasticité de quelques copolymères synthétisés ont été estimés par AFM.

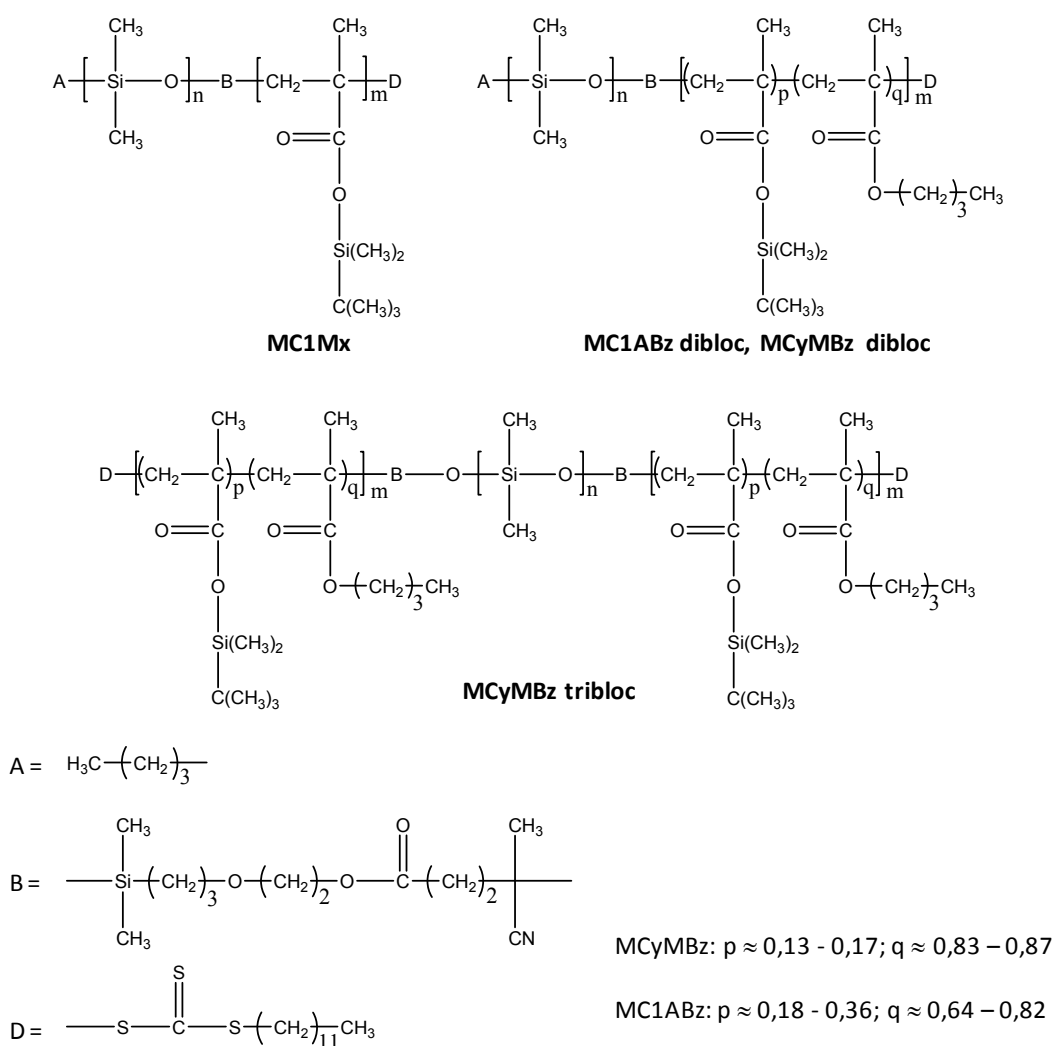


Figure III-1. Structures chimiques des copolymères à blocs des séries MC1Mx, MC1ABz et MCyMBz.

2. DÉGRADATION THERMIQUE

Dans cette partie, l'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour estimer la composition des copolymères. Afin de mieux comprendre les thermogrammes ATG des copolymères, une première étude de dégradation thermique des PDMS de départ, des macro-CTAs, des homopolymères, PMASi et PBMA, et des copolymères synthétisés est réalisée. Les expériences sont effectuées, avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, sous flux d'azote ou d'air (100 mL.min^{-1}). Les analyses sont réalisées en atmosphère inerte ou oxydante afin de faciliter l'attribution des étapes de décomposition aux différentes unités monomères des copolymères à blocs. L'effet de la masse molaire des blocs de PDMS et l'effet des extrémités de chaînes PDMS sont étudiées. Pour les expériences sous azote, un flux d'azote de 200 mL.min^{-1} est maintenu pendant 10 min avant le chauffage pour minimiser le risque de contamination par l'air (paragraphe 3.4 du chapitre V).

2.1. Dégradation thermique des macro-CTAs

Avant d'analyser les thermogrammes ATG des macro-CTAs, la dégradation thermique des PDMS de départ a été réalisée et est détaillée en annexe 1. Les résultats obtenus sous azote ont permis de confirmer le mécanisme de « back biting » décrit dans la littérature pour des PDMS hydroxylés. De plus, pour les séries des PDMS mono et dihydroxylés, la stabilité thermique augmente lorsque (i) la concentration en groupements hydroxyles terminaux diminue ou (ii) lorsque la masse molaire de la chaîne PDMS augmente. Sous air, les PDMS sont moins stables que sous azote et l'influence de la concentration en groupements hydroxyles et de la masse molaire sur la stabilité thermique des PDMS deviennent alors négligeable. Sous azote, le PDMS-OH 1k se dégrade entre 150°C et 500°C , alors que les PDMS-OH 5k et 10k se dégradent entre 340°C et 700°C . Sous air, le PDMS-OH 1k se dégrade entre 150°C et 550°C , alors que les PDMS-OH 5k et 10k se dégradent entre 250°C et 580°C . Pour les PDMS dihydroxylés, sous azote, le PDMS-2OH 1k se dégrade entre 150°C et 640°C , alors que les PDMS-2OH 5k et 10k se dégradent entre 250°C et 680°C . Sous air, le PDMS-2OH 1k se dégrade entre 150°C et 530°C , alors que les PDMS-2OH 5k et 10k se dégradent entre 220°C et 580°C .

La dégradation thermique du CDMP (l'acide [4-cyano-4-(dodécylsulfanylthiocarbonyl) sulfanyl] pentanoïque) sous azote a lieu entre 150°C et 350°C (Figure III-2). Ainsi, pour bien voir la séparation entre la dégradation de la partie CTA et de la partie PDMS de chaque macro-CTA, seuls les macro-CTAs à base de PDMS 5k et 10k ont été analysés car ces derniers commencent à se dégrader à des températures supérieures à 320°C .

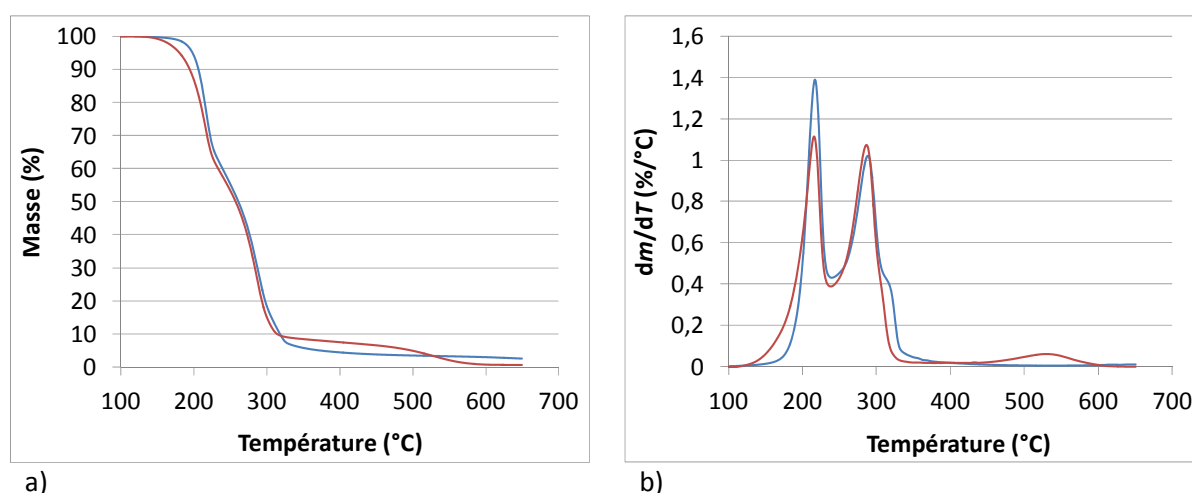


Figure III-2. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température du CDMP (—) ATG sous azote et (—) ATG sous air. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

La Figure III-3 montre les thermogrammes ATG, sous azote, du PDMS-2OH 10k et du macro-CTA MC7 correspondant. La première perte de masse, entre 170°C et 320°C , est attribuée à la dégradation du groupement trithiocarbonate ($-\text{SCS}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) dans le macro-CTA (Figure III-3b). La masse perdue dans cette gamme de température est comparable à la quantité calculée de CDMP dans les macro-CTAs (Eq. III-1, Tableau III-1). La perte de masse associée aux chaînes PDMS dans les macro-CTAs apparaît à partir d'une température supérieure à 320°C . Les valeurs de T5% montrent que la présence du CTA conduit à une dégradation des chaînes de PDMS à plus hautes températures (Tableau III-1).

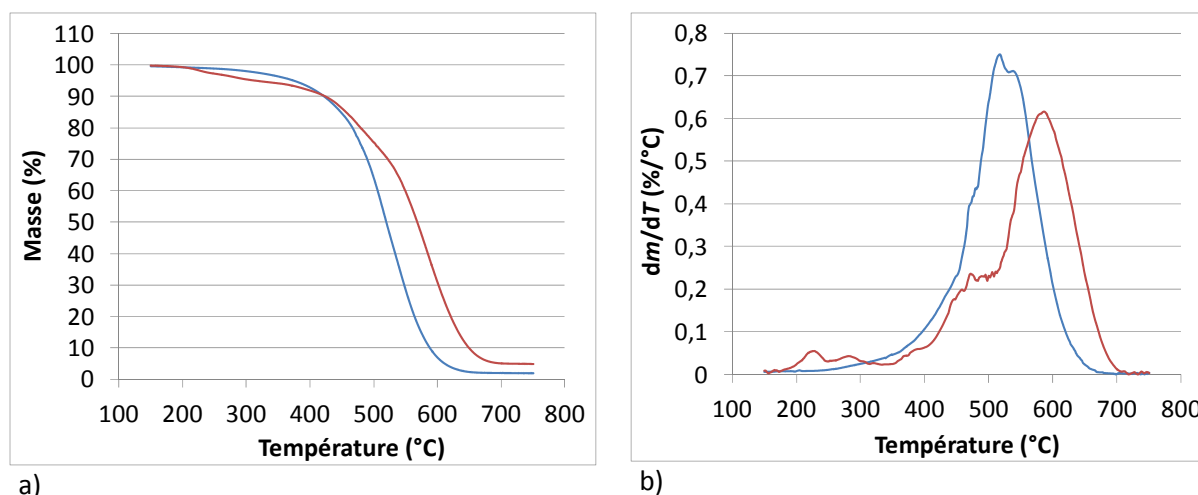


Figure III-3. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (—) du PDMS-2OH 10k et (—) du macro-CTA 10k difonctionnel (MC7), ATG sous azote. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

$$\%(-SCS_2C_{12}H_{25}) = \frac{277}{M_n} \cdot 100 \quad \text{Eq. III-1}$$

avec 277, la masse molaire du groupement $-SCS_2C_{12}H_{25}$ (g.mol^{-1}); M_n la masse molaire du macro-CTA calculée par l'équation Eq.II-6 (chapitre 2, paragraphe 3.4).

Tableau III-1. Stabilité thermique des macro-CTAs et des PDMS de départ, sous azote. Vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Produit	Perte de masse ($\leq 320^\circ\text{C}$) (%)	Quantité de $-SCS_2C_{12}H_{25}$ calculée (%) ^a	T5% ^b ($^\circ\text{C}$)	T10% ^b ($^\circ\text{C}$)	T20% ^b ($^\circ\text{C}$)	T50% ^b ($^\circ\text{C}$)	T90% ^b ($^\circ\text{C}$)	Tmax ($^\circ\text{C}$)
PDMS-OH 5k	-	-	396	424	460	526	591	530
MC1	4,6	4,6	427	453	486	546	614	543
PDMS-OH 10k	-	-	423	453	491	546	621	584
MC3	2,8	2,5	445	474	512	568	639	573
PDMS-2OH 5k	-	-	332	371	414	504	582	533
MC5	9,8	8,3	394	422	456	533	601	572
PDMS-2OH 10k	-	-	371	420	465	518	581	518
MC7	5,3	4,9	414	450	493	568	636	586

^a Calculée à partir de l'équation Eq. III-1.

^b Valeurs T5% à T90% correspondent à la perte de masse des chaînes PDMS prise en compte à partir de 320°C pour les macro-CTAs.

Comme attendu, sous air, la stabilité thermique des macro-CTAs est similaire aux PDMS hydroxylés correspondants car l'influence de la fonction hydroxyle en bout de chaîne des PDMS est négligeable pour les deux PDMS testés (Tableau III-2). La première perte de masse, entre 150°C et 250°C , est attribuée à la dégradation du CTA en bout de chaîne (Figure III-4).

Tableau III-2. Stabilité thermique des macro-CTAs et des PDMS de départ, sous air. Vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Produit	T5% ($^\circ\text{C}$)	T10% ($^\circ\text{C}$)	T20% ($^\circ\text{C}$)	T50% ($^\circ\text{C}$)	T90% ($^\circ\text{C}$)	Tmax ($^\circ\text{C}$)
PDMS-OH 5k	318	349	396	477	521	510
MC1	305	329	369	465	528	511
PDMS-OH 10k	337	359	399	466	520	497
MC3	340	379	429	489	525	510
PDMS-2OH 5k	270	306	365	470	516	504
MC5	279	309	353	435	504	464
PDMS-2OH 10k	307	346	397	460	513	487
MC7	306	348	407	442	518	431

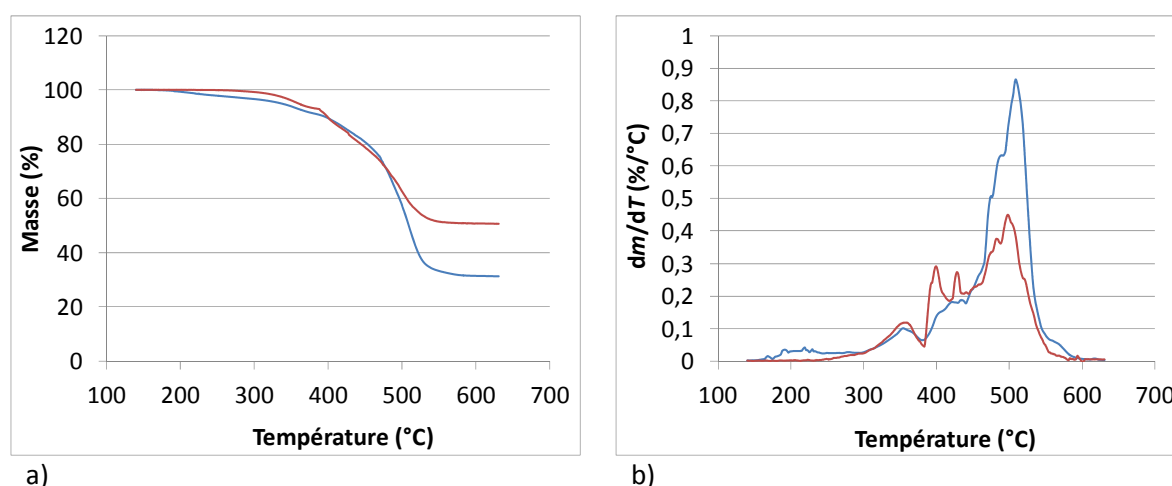


Figure III-4. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (—) du PDMS-CTA 10k (MC3) et (—) du PDMS-OH 10k correspondant, ATG sous air. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

2.2. Dégradation thermique des homopolymères PMASi et PBMA

La Figure III-5 montre les thermogrammes obtenus sous azote de PMASi polymérisés par polymérisation radicalaire conventionnelle et polymérisation RAFT. Pour le PMASi polymérisé par voie conventionnelle, seulement trois étapes de dégradation sont visibles : la première étape se situe entre 230°C et 260°C, la deuxième étape se situe entre 260°C et 310°C, et la dernière étape a lieu aux alentours de 365°C. Comme le PMASi appartient à la famille des polymères méthacryliques, le mécanisme de dégradation peut être considéré comme identique à celui du poly(méthacrylate de méthyle) décrit dans le chapitre bibliographique¹. Il est largement accepté que la dernière étape de dégradation du PMMA correspond à la scission aléatoire des macromolécules.^{1,2} Toutefois, le mécanisme de dégradation du PMASi associé aux deux premières étapes demande à être confirmé. Pour cela, deux échantillons de PMASi ($M_n = 42000 \text{ g.mol}^{-1}$; $lp = 3$) ont été analysés en ATG, sous azote, à 10 °C.min⁻¹, jusqu'à 250°C ou 280°C, suivi d'un maintien à cette température pendant 2 min. Le résidu a été refroidi naturellement dans le creuset ATG jusqu'à la température ambiante. Le résidu a été analysé en TD-SEC pour déterminer son indice de polymolécularité. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Valeurs de l'indice de polymolécularité (lp) et de la perte de masse ATG de PMASi polymérisés par voie radicalaire conventionnelle, avant et après traitement thermique.

Echantillon	PMASi non traité	PMASi traité à 250°C	PMASi traité à 280°C
lp	3	2,5	2,2
Perte de masse ATG (%)	-	5	23

Il est rappelé que les liaisons « tête – tête » et les doubles liaisons en bout de chaîne viennent respectivement de réactions de terminaison par recombinaison et par dismutation, lors de la

polymérisation. La terminaison par recombinaison conduit à des polymères de masses molaires plus élevées que les polymères terminés par dismutation. En outre, la valeur de l'indice de polymolécularité est plus sensible aux macromolécules de plus hautes masses molaires dans le polymère. Il est constaté dans le Tableau III-3 que lorsque le PMASi est traité à 250°C, il n'y a que 5% de perte de masse avec une diminution de l' I_p de 0,5. Alors qu'une perte de masse supplémentaire de 18% et une variation de l' I_p de 0,3 sont relevées lors du chauffage du PMASi de 250°C à 280°C.

Ces expériences complémentaires permettent de confirmer que la dégradation entre 230°C et 260°C est attribuable à la dégradation de chaînes porteuses d'une liaison « tête – tête ». De même, la dégradation entre 260°C et 310°C est associée à la dégradation des chaînes présentant une double liaison en bout de chaîne formées après coupure des liaisons « tête – tête ». Ceci confirme les précédents résultats obtenus par Bressy et al.¹

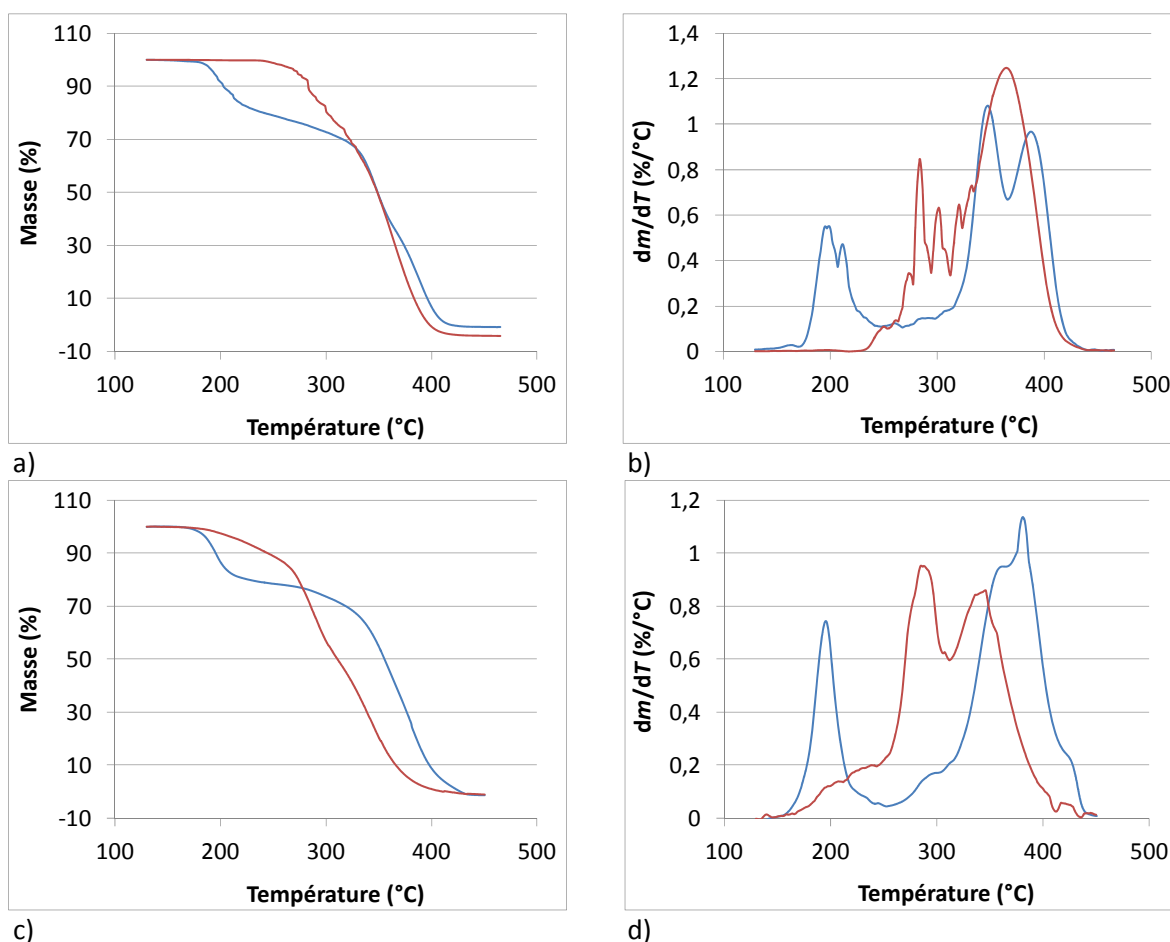


Figure III-5. Évolution (a, c) de la perte de masse ATG et (b, d) de la dérivée de la perte de masse ATG des homopolymères en fonction de la température de (a, b) PMASi et (c, d) PBMA, synthétisés par polymérisation (—) en absence du CDMP (M_n (PMASi) = 42000 g.mol⁻¹; M_n (PBMA) = 40500 g.mol⁻¹) et (—) en présence du CDMP (M_n (PMASi) = 11000 g.mol⁻¹; M_n (PBMA) = 10600 g.mol⁻¹), sous azote. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

Les évolutions de la perte de masse ATG et de sa dérivée en fonction de la température, sous azote, pour le PBMA sont présentées sur la Figure III-5. Comme le PMMA, le PBMA synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle présente quatre étapes de dégradation visibles. La première étape, entre 150°C et 230°C, est attribuée à la dégradation des chaînes issues de réactions de terminaison par dismutation lors de la synthèse du polymère. La troisième étape vers 290°C correspond à la dépolymérisation amorcée par la présence des extrémités insaturées issues de la coupure des liaisons « tête – tête » vers 250°C (2^{ème} étape). La quatrième étape à 344°C correspond à la scission aléatoire des chaînes PBMA saturées.

La courbe de la dérivée de la masse en fonction de la température du PMASi et du PBMA synthétisés par la polymérisation RAFT (Figure III-5b et d) présente aussi au moins trois étapes principales de dégradation. La première étape à 196°C est associée à une perte de masse de 20% pour les deux homopolymères. Cette valeur est beaucoup plus élevée par rapport à la quantité du groupement $-SCS_2C_{12}H_{25}$, estimée à 2,6% dans le PMASi et dans le PBMA. Ce résultat est en accord avec les études précédentes sur la dégradation des polymères synthétisés en utilisant des CTAs de type trithiocarbonate.³⁻⁵ Pour le PMMA, Chong et al. ont constaté une perte de masse de 26% au lieu des 1,7% attendus.³ Ils ont également noté que la dégradation dans cette étape correspond à la dégradation totale d'une fraction des chaînes. La coupure de la liaison $C-SCS_2C_{12}H_{25}$ a bien lieu à cette température. Cependant, la perte de masse est attribuée au départ partiel du groupement $-SCS_2C_{12}H_{25}$ (voir le thermogramme de l'ATG sous azote du CDMP sur la Figure III-2) et à la dégradation partielle du PMASi et du PBMA. Sur la Figure III-5b, cette première étape comprend deux pics distincts. Le second peut être attribué à la dégradation partielle des chaînes PMASi. La deuxième et troisième étape de dégradation correspondent respectivement à la dégradation des chaînes insaturées et à la dégradation par scission aléatoire, comme la dégradation du PMASi et du PBMA synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle. Cependant, la dégradation est obtenue pour des températures plus élevées (347°C et 388°C pour la deuxième et troisième étape de dégradation du PMASi; 361°C et 381°C pour la deuxième et troisième étape de dégradation du PBMA, respectivement). Ce décalage de la température maximale de dégradation peut être expliqué par la différence des masses molaires entre le polymère synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle (42000 g.mol⁻¹ et 40500 g.mol⁻¹ pour le PMASi et le PBMA, respectivement) et synthétisé par polymérisation RAFT (11000 g.mol⁻¹ et 10600 g.mol⁻¹ pour le PMASi et le PBMA, respectivement). En effet, le nombre de chaînes polymères par unité de masse du polymère synthétisé par polymérisation RAFT est environ quatre fois plus élevé que celui du polymère synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle. S'il y a un amorçage sur une chaîne polymère, cette chaîne va se dégrader totalement si la longueur de cette chaîne est plus courte qu'une valeur notée « zip length » en anglais. Au dessus de cette valeur, la dépolymérisation des chaînes n'est pas totale. Pour le PMMA, la valeur « zip length » est d'environ

1000.⁶ Donc, théoriquement, pour dégrader une unité de masse du polymère, il faut quatre fois plus de radicaux qui amorcent la dégradation dans le cas du polymère synthétisé par polymérisation RAFT par rapport au polymère synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle. Cela veut dire qu'il faut chauffer le polymère à plus haute température pour créer plus de radicaux. Par conséquent, la température de dégradation augmente. D'ailleurs, il y a une dégradation entre 250°C et 310°C pour les deux polymères. Cette dégradation est attribuée à la dégradation des chaînes portant une liaison « tête – tête » formées lors de la polymérisation ou des étapes de dégradations précédentes. Le petit pic sur la courbe de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température aux alentours à 300°C est attribué à la continuité de la dégradation du groupement $-SCS_2C_{12}H_{25}$ (voir Figure III-2).

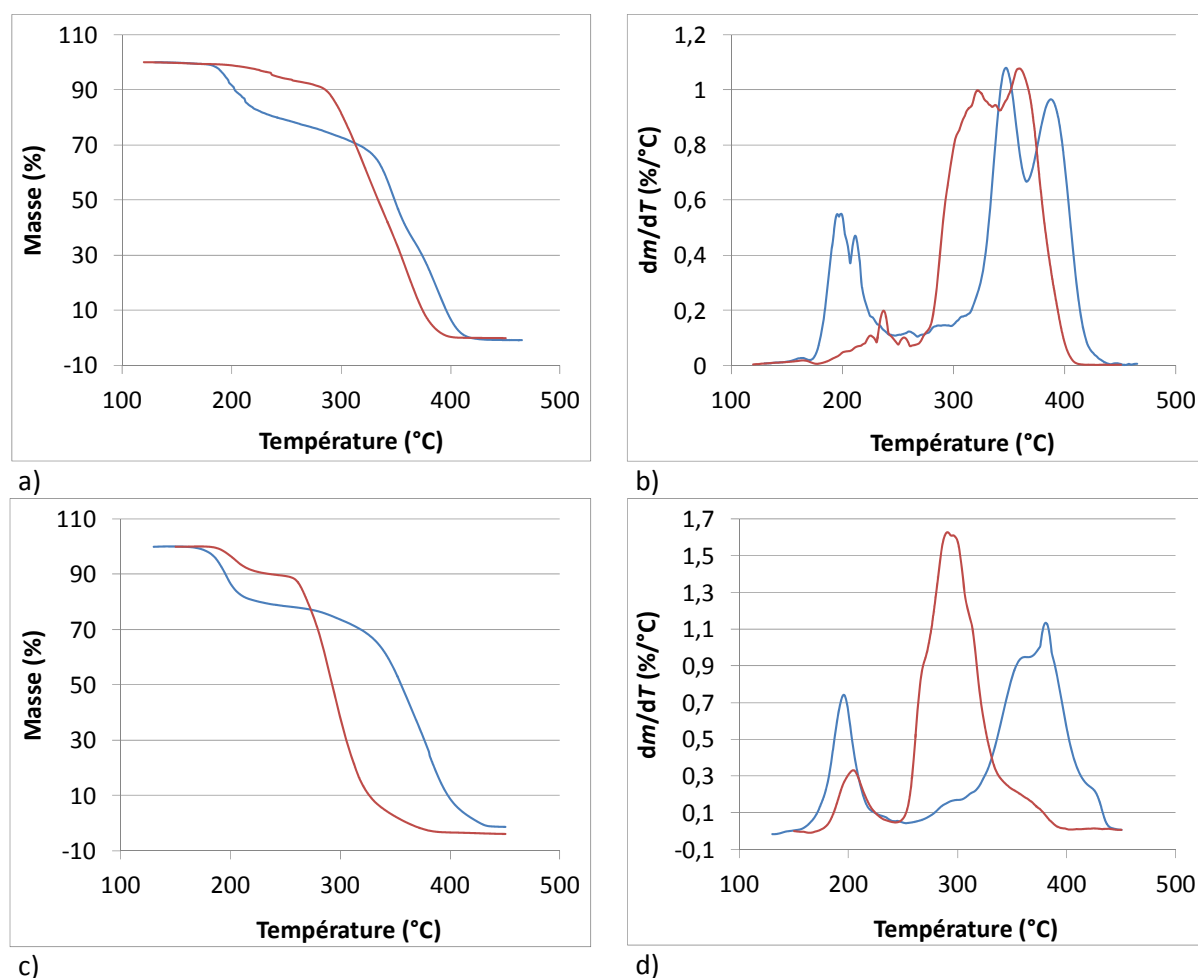


Figure III-6. Évolution (a, c) de la perte de masse ATG et (b, d) de la dérivée de la perte de masse ATG des homopolymères en fonction de la température de (a, b) PMASi et (c, d) PBMA synthétisés par polymérisation en présence du CDMF (M_n (PMASi) = 11000 g.mol⁻¹; M_n (PBMA) = 10600 g.mol⁻¹) (—) sous azote et (—) sous air. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

Sous air, un mécanisme de dégradation plus complexe est observé (Figure III-6). L'amorçage de la dégradation des bouts de chaîne CTA a lieu à plus hautes températures et la perte de masse dans cette étape est plus faible que sous azote. Cependant, les deux pics de dégradation principaux sont décalés vers les températures plus faibles. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une réaction de

l'oxygène sur les radicaux issus de l'homolyse de la liaison C–SCS₂SC₁₂H₂₅ pour former des radicaux peroxydes plus stables qui inhiberaient l'étape de dépolymérisation. A plus haute température, ces radicaux se dégradent et donc accélèrent la dégradation du PMASi et du PBMA.⁷

2.3. Dégradation thermique des copolymères P(MASi-stat-PBMA)

La Figure III-7 montre les thermogrammes ATG du PBMA et d'un P(MASi-stat-BMA), dénommé MB1, synthétisés en présence du CDMP. Les masses molaires moyennes en nombre de ces polymères sont presque similaires. Le rapport molaire entre BMA et MASi dans MB1 est d'environ 6/1.

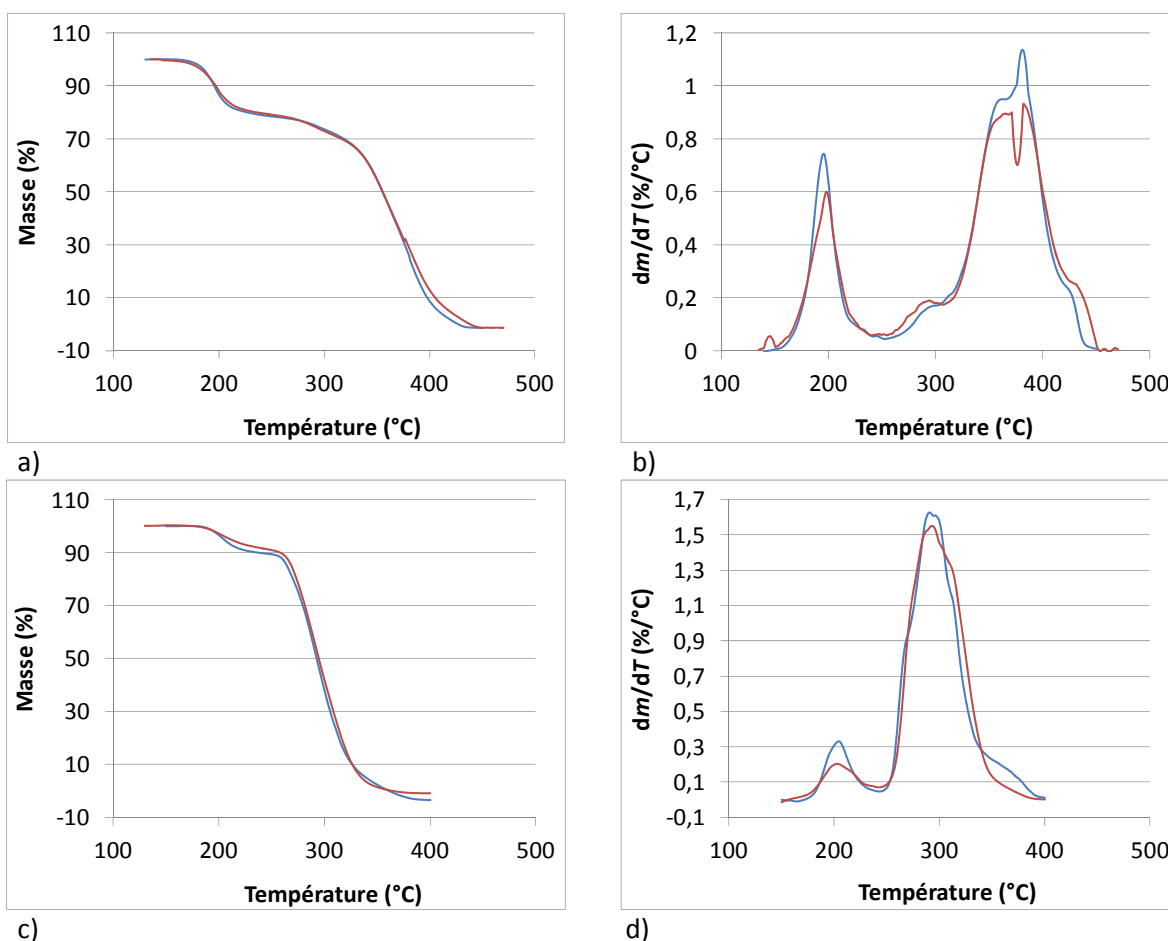


Figure III-7. Évolution (a, c) de la perte de masse ATG et (b, d) de la dérivée de la perte de masse ATG en fonction de la température (—) du PBMA ($M_n = 10600 \text{ g.mol}^{-1}$) et (—) du P(MASi-stat-BMA) ($M_n = 11100 \text{ g.mol}^{-1}$, $n_{\text{BMA}}/n_{\text{MASi}} = 6/1$) synthétisés en présence du CDMP (a, b) sous azote et (c, d) sous air. Vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} .

L'unité monomère majoritaire dans MB1 est le BMA. Les courbes sont bien superposées. Cela veut dire que le mécanisme de dégradation du MB1 est similaire à celui du PBMA. Le détail des mécanismes de dégradation est présenté dans la partie 2.2.

2.4. Dégradation thermique des copolymères à blocs à base de PDMS

Selon la masse molaire du bloc PDMS dans les copolymères, il y a deux comportements différents observés sur les thermogrammes ATG, sous azote. Pour les copolymères à blocs à base de PDMS 5k et 10k, trois étapes principales de dégradation sont observées (Figure III-8) : la première étape, à environ 195°C, correspond à la dégradation du groupement $-SCS_2C_{12}H_{25}$ en bout de chaîne polymère et à la dégradation partielle du bloc méthacrylate; la deuxième étape, entre 290°C et 420°C, correspond à la dégradation totale du bloc méthacrylate; et la dernière étape, entre 420°C et 680°C, correspond à la dégradation du bloc PDMS. La quantité relative de PDMS dans ces copolymères peut être estimée directement à partir de la perte de masse de cette dernière étape (Figure III-9a). Par contre, la troisième étape de dégradation disparaît sur le thermogramme ATG des copolymères à partir de PDMS 1k (Figure III-8). En fait, en raison de leur faible masse molaire, la majorité de la partie PDMS s'évapore et se dégrade dans la même gamme de température de dégradation du bloc méthacrylate, de 200°C à 400°C (annexe 1, Figure III-33).

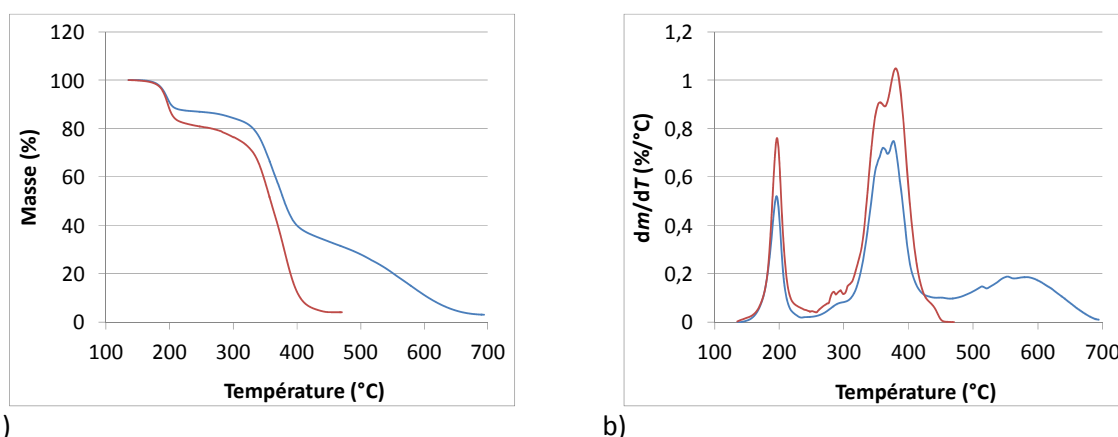


Figure III-8. Évolution (a) de la perte de masse ATG et (b) de la dérivée de la perte de masse ATG des copolymères diblocs en fonction de la température (—) MC1MB1 (à base de PDMS 5k) et (—) MCMB1 (à base de PDMS 1k), sous azote. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

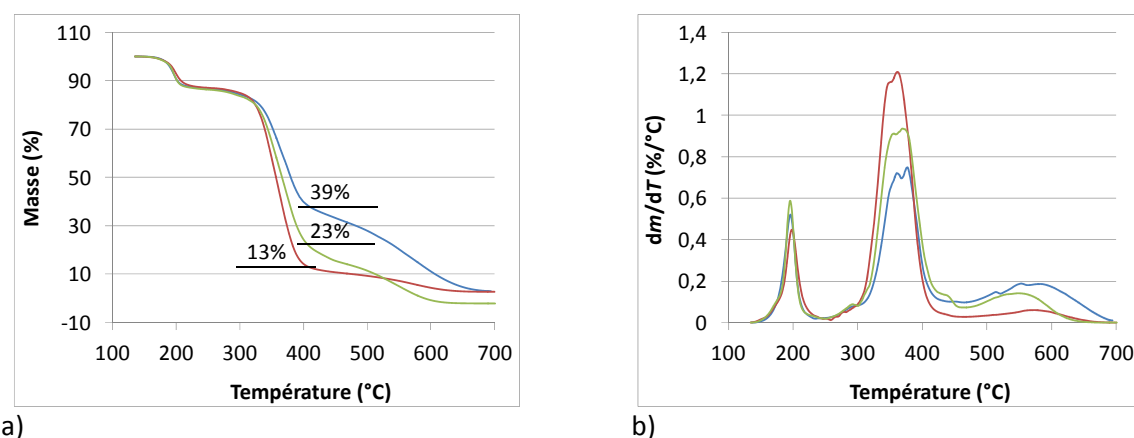


Figure III-9. Évolution (a) de la perte de masse ATG et (b) de la dérivée de la perte de masse ATG en des copolymères diblocs fonction de la température (—) MC1MB1, (—) MC1MB2 et (—) MC1MB6 (à base de PDMS 5k), sous azote. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

Il est constaté sur la Figure III-9 que les pics correspondant à la dégradation du bloc méthacrylate se déplacent vers les basses températures lors de l'augmentation de la masse molaire de ce bloc. Cette évolution de la température de dégradation en fonction de la masse molaire du polymère a été déjà expliquée dans la partie 2.2.

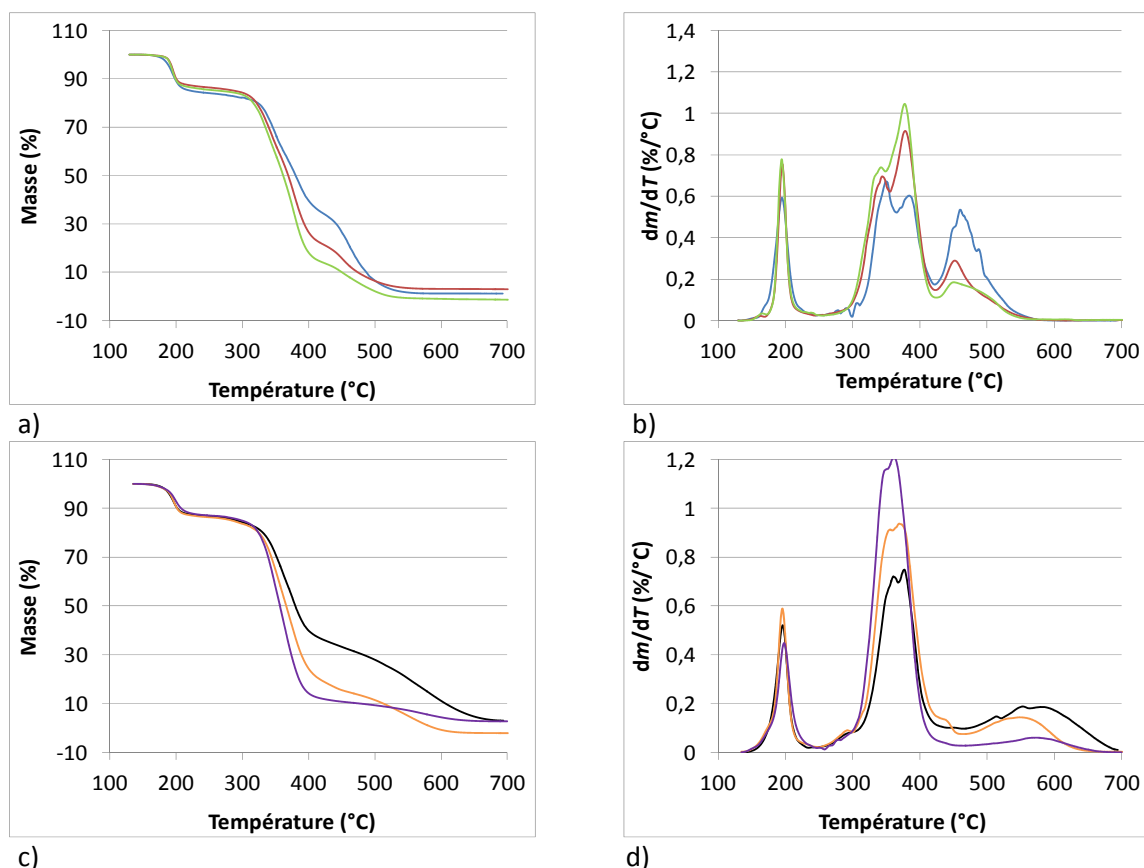


Figure III-10. Évolution (a, c) de la perte de masse ATG et (b, d) de la dérivée de la perte de masse ATG en fonction de la température des copolymères diblocs à base de PMASi (—) MC1M1, (—) MC1M2, (—) MC1M3, et des copolymères diblocs à base de P(MASi-*stat*-BMA) (—) MC1MB1, (—) MC1MB2 et (—) MC1MB6, sous azote. Ces copolymères sont synthétisés à base de PDMS 5k. Vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

La Figure III-10 montre bien une différence entre la température de dégradation du bloc PDMS dans les copolymères dont le bloc méthacrylate ne contient que le MASi (série MC1Mx) et dans les copolymères contenant à la fois le BMA et le MASi dans le bloc méthacrylate (séries MC1ABz, MCyMBz, sauf MCMBz et MC9MBz car la dégradation du PDMS dans ces copolymères ne se distingue pas de celle du bloc méthacrylate). La décomposition du bloc PDMS dans la série MC1Mx se termine à 570 °C avec une variation maximale de cette dégradation à environ 460 °C. La variation maximale de dégradation du bloc PDMS ainsi que sa température finale ont lieu à des températures plus élevées pour la série MCyMBz. La raison de cette différence pourrait venir de la participation d'une partie du *tert*-butyldiméthylsilanol (Schéma III-1) au mécanisme de dégradation du bloc PDMS. En effet, lors de l'analyse Py-GC/MS menée à 600 °C par Bressy et al., il a été mis en évidence la formation du *tert*-

butyldiméthylsilanol.¹ Dans notre cas, la quantité relative du *tert*-butyldiméthylsilanol formée est de l'ordre de 1,27% et de 0,15% par rapport à la quantité initiale de PMASi et de P(MASi-*stat*-BMA) synthétisés en présence du CDMP, respectivement. Ces pourcentages sont estimés par l'intégration relative du pic du *tert*-butyldiméthylsilanol sur l'ensemble des pics du chromatogramme Py-GC/MS obtenu. En supposant que la quantité relative du *tert*-butyldiméthylsilanol formé dans les conditions ATG utilisées est égale à celle obtenue dans les conditions de la Py-GC/MS, la quantité du *tert*-butyldiméthylsilanol par rapport à 100 parts massiques du PDMS est estimée à 2 à 9,3 pour la série MC1Mx et de 0,8 à 1,1 pour les copolymères MCyMBz selon l'équation Eq. III-2. Ce résultat explique la différence entre la température de dégradation du bloc PDMS dans les deux types de copolymères. D'ailleurs, la concentration en *tert*-butyldiméthylsilanol dans le produit P(MASi-*stat*-BMA) dégradé est plus faible que celle issue des produits de dégradation du PMASi, donc la possibilité d'une réaction entre le *tert*-butyldiméthylsilanol et le PDMS est plus faible.

$$P = \frac{W_{\text{silanol}} \times W_{\text{bloc méthacrylate}}}{W_{\text{bloc PDMS}}} \quad \text{Eq. III-2}$$

W_{silanol} est le pourcentage de *tert*-butyldiméthylsilanol formé par rapport à la quantité initiale de PMASi et de P(MASi-*stat*-BMA) synthétisés en présence du CDMP. La valeur de ce paramètre est de 0,15% pour les copolymères contenant le bloc P(MASi-*stat*-BMA) et de 1,27% pour les copolymères contenant le bloc PMASi. $W_{\text{bloc méthacrylate}}$ et $W_{\text{bloc PDMS}}$ sont respectivement les pourcentages massiques du bloc méthacrylate et du bloc PDMS dans le copolymère.

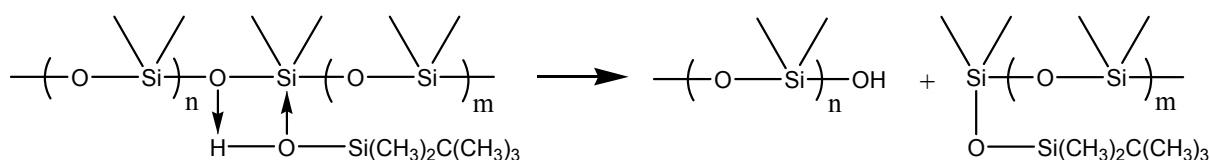


Schéma III-1. Participation du *tert*-butyldiméthylsilanol dans la dégradation du bloc PDMS.

2.5. Composition chimique des copolymères à base de PDMS

Le pourcentage de PDMS dans les copolymères à base de PDMS 5k et 10k est estimé à partir des thermogrammes ATG sous azote, dans la gamme de température allant de 450°C à 700°C. Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau III-4, sont en accord avec les résultats obtenus par RMN-¹H. Pour les copolymères à blocs à base de PDMS 1k, le bloc PDMS s'évapore et se dégrade dans la même gamme de température de dégradation du bloc méthacrylate, de 200°C à 400°C. Il est donc impossible d'estimer le pourcentage de PDMS dans ces copolymères par ATG.

Tableau III-4. Pourcentage d'unités DMS dans les copolymères à base de PDMS 5k et 10k estimé par ATG.

PDMS		Copolymère	% _{mass} ^a (DMS/MASi/BMA)	M_n (g.mol ⁻¹) (RMN- ¹ H)	% _{mass} DMS ^b
Type	M_n (g.mol ⁻¹)				
PDMS-OH	5k	MC1AB1	45/13/42	12700	34
		MC1AB2	22/35/43	25900	17
		MC1AB4	24/22/54	23400	19
		MC1AB5	19/23/58	28700	15
		MC1AB6	15/25/60	36300	12
		MC1AB7	13/26/61	43600	10
		MC1AB8	11/25/64	49400	9
		MC1MB1	39/11/50	15000	39
		MC1MB2	24/15/61	24000	23
		MC1MB3	18/15/67	32100	18
		MC1MB4	15/16/69	38000	17
		MC1MB5	13/17/70	43800	13
		MC1MB6	11/18/71	48900	13
	10k	MC3MB1	57/8/35	19200	58
		MC3MB2	39/12/49	27600	39
		MC3MB3	31/13/56	35000	29
		MC3MB4	26/14/60	41600	26
		MC3MB5	23/15/62	47300	25
		MC3MB6	18/16/66	57600	21
PDMS-2OH	5k	MC5MB1	37/12/51	14800	33
		MC5MB3	17/16/67	34700	16
		MC5MB6	10/17/73	55300	13
	10k	MC7MB1	56/9/35	21100	56
		MC7MB3	29/13/58	36400	27
		MC7MB6	19/15/66	55300	20

^a calculée par RMN-¹H.^b estimée par ATG.

3. TEMPÉRATURE DE TRANSITION THERMIQUE

Les températures de transition thermique des copolymères à base de PDMS, ainsi des PDMS de départ, ont été déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Les vitesses de refroidissement et de chauffe sont de 10°C.min⁻¹, le flux d'azote est maintenu à 50 mL.min⁻¹. Les détails concernant l'appareillage et la procédure utilisés sont présentés dans le paragraphe 3.3 du chapitre V. Les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) ont été déterminées au point d'inflexion de la courbe enthalpique correspondant à la variation de capacité calorifique. Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_{crist}) correspondent respectivement aux valeurs

maximales des pics endothermiques et exothermiques. Les valeurs présentées dans les tableaux suivants ont été déterminées par le logiciel TA Universal Analysis. L'erreur estimée sur la détermination des températures de transition thermique est de 2°C.

3.1. Température de transition thermique des PDMS de départ

La Figure III-11 présente les thermogrammes DSC des PDMS de départ. Les T_g des PDMS de départ sont très visibles. Les valeurs de T_g , comprises entre -120°C et -125°C, sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature,⁸ sauf pour la T_g du PDMS-2OH 1k qui est de -114°C. Alors que le PDMS-OH 1k ne présente aucune cristallisation pendant l'étape de refroidissement ou de chauffage, le PDMS-OH 5k cristallise à -71°C et fond à -41°C. Le PDMS-OH 10k présente un pic de cristallisation à -86°C pendant l'étape de refroidissement et un pic dit « de cristallisation froide » apparaît à -83°C, suivi de deux pics de fusion à -47°C et -36°C pendant l'étape de chauffage (Figure III-11a).

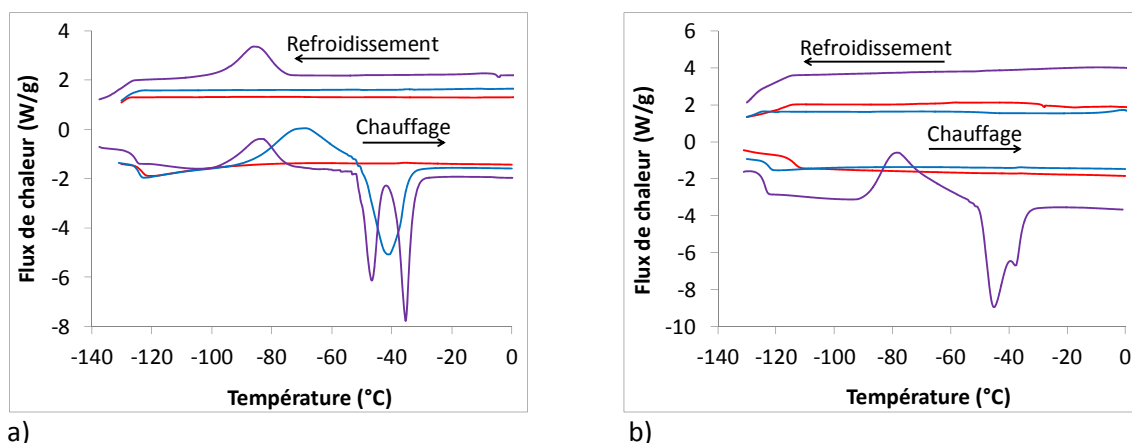


Figure III-11. Thermogrammes DSC (a) du PDMS-OH et (b) du PDMS-2OH de masse molaire (—) 1000 g.mol⁻¹, (—) 5000 g.mol⁻¹ et (—) 10000 g.mol⁻¹. Les vitesses de refroidissement et de chauffe de 10°C.min⁻¹.

Pour les PDMS-2OH 1k et 5k, il n'y a pas ni cristallisation lors de l'étape de refroidissement, ni cristallisation froide lors de l'étape de chauffage. Il n'y a pas non plus de cristallisation du PDMS-2OH 10k lors de l'étape de refroidissement, mais il apparaît un pic de cristallisation froide à -75°C et deux pics de fusion qui sont partiellement superposés (Figure III-11b). Les valeurs des températures de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion sont regroupées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Propriétés thermiques des PDMS de départ.

PDMS	M_n (g.mol ⁻¹)	T_g (°C)	T_{crist} (°C)	$T_{crist\ froide}$ (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)
PDMS-OH	1k	-123	non	non	non	non
	5k	-124	non	-71	non	-41
	10k	-125	-86	-83	-47	-36
HO-PDMS-OH	1k	-114	non	non	non	non
	5k	-122	non	non	non	non
	10k	-124	non	-75	-45	-38

Le Tableau III-5 montre que les valeurs de T_g des PDMS sont aux alentours de -123°C , sauf pour le PDMS 1k dihydroxylé. Une différence de 9°C est observée entre les PDMS 1k mono et dihydroxylés. Si on compare la T_g d'un PDMS 1k portant des groupements méthyles aux deux extrémités de chaîne ($\sim -130^{\circ}\text{C}$)⁹ avec la T_g du PDMS-2OH 1k obtenue dans cette étude, la différence est de 16°C . Bien que la vitesse de refroidissement utilisée dans l'étude de Clarson et al. soit de $49^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, cette comparaison est possible car Aranguren a montré que la T_g d'un PDMS ne change pas quand la vitesse de refroidissement varie de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ à $50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ¹⁰. Il est connu que le volume libre relié à la T_g des polymères est principalement affecté par les groupes terminaux de la chaîne lorsque la masse molaire du polymère est relativement faible. Ce volume libre dépend aussi des forces d'interaction entre les macromolécules. Plus les macromolécules interagissent fortement entre elles, plus l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement les extrémités des chaînes augmente. Quand il y a un groupe hydroxyle à l'extrémité des chaînes PDMS, des liaisons hydrogène peuvent limiter le mouvement des macromolécules. Par conséquent, le volume libre de PDMS hydroxylés est inférieur à celui de PDMS portant les groupements méthyles en bout de chaîne, conduisant alors à des valeurs de T_g plus élevées. Cet effet est visible pour les PDMS 1k en raison de la concentration plus élevée des groupements terminaux.

Il semble que la quantité de groupements hydroxyles influence aussi la cristallisation du PDMS. Pendant l'étape de refroidissement, seul le PDMS-OH 10k cristallise. Ainsi, l'augmentation de la concentration en groupement OH empêcherait la cristallisation du PDMS. Pendant l'étape de chauffage, alors que le PDMS-OH 5k présente un pic de cristallisation froide et un pic de fusion, le PDMS-2OH 5k ne présente pas de pic de cristallisation froide ou de fusion. Pour le PDMS-OH 10k et le PDMS-2OH 10k, il apparaît trois pics, un pic de cristallisation froide et deux pics de fusion, lors du chauffage. La cristallisation froide du PDMS-2OH 10k a lieu à une température plus haute par rapport à celle du PDMS-OH 10k. Cela signifie que l'augmentation des liaisons hydrogènes dans le PDMS empêche l'arrangement des chaînes PDMS pour former des cristaux. En outre, les deux pics de fusion du PDMS-OH 10k sont bien séparés, alors que ces deux pics pour le PDMS-2OH 10k se rapprochent et se superposent partiellement. La plupart des cristaux formés dans le PDMS-2OH 10k viennent de la cristallisation froide.

Clarson et al.⁹ ont également montré que les PDMS, avec un nombre d'unités DMS compris entre 10 et 40 et porteurs de groupements méthyles en bout de chaîne, sont des matériaux amorphes. Le nombre d'unités DMS dans les PDMS-OH et PDMS-2OH 1k utilisés dans cette étude est de 16 et le résultat en DSC montre qu'ils ne cristallisent pas. Cette observation conforte les résultats obtenus par Clarson et al.⁹

3.2. Température de transition thermique de copolymères à blocs à base de PDMS

Cette partie aborde la détermination de la T_g , T_{crist} , et T_f des copolymères à blocs à base de PDMS. En raison de la cristallisation et des faibles quantités de PDMS dans les copolymères à blocs, il est parfois difficile de détecter la T_g du bloc PDMS dans les copolymères par DSC.

3.2.1. Copolymères PDMS-bloc-PMASi (MC1Mx)

La Figure III-12 montre les thermogrammes DSC obtenus pour quelques copolymères diblocs de la série MC1Mx à base de PDMS 5k. Ces thermogrammes mettent en évidence l'absence de pics de cristallisation froide et de fusion observés précédemment pour le PDMS-OH 5k. Deux hypothèses sont possibles pour expliquer cette disparition : (i) la proportion plus faible du PDMS dans l'échantillon conduisant à une intensité plus faible du phénomène, (ii) une influence du deuxième bloc sur la mobilité et l'organisation des chaînes polymères sous forme de cristallites.

Sur le thermogramme du copolymère MC1M1, deux T_g sont détectées. La valeur T_{g1} de -127°C est attribuée au bloc PDMS, la valeur T_{g2} de 91°C correspond à la T_g du bloc PMASi. Le pourcentage en masse du bloc PDMS dans le copolymère MC1M1 est de 39%.

Dans le cas du copolymère MC1M3, il apparaît une température de transition vitreuse à -135°C , valeur très basse par rapport à la T_{g1} du PDMS de départ et par rapport aux valeurs reportées dans la littérature (entre -120°C et -125°C).^{8,10-13} Paterno¹⁴ a montré que la T_g de particules de caoutchouc dispersées dans une matrice polystyrène diminue légèrement par rapport à celle du caoutchouc de départ. En revanche, si le caoutchouc est la matrice et le polystyrène est l'inclusion, la T_g de la partie caoutchoutique augmente. Ce phénomène est expliqué par une différence des coefficients de dilatation thermique entre la matrice et l'inclusion. De plus, Valle-Carrandi et al.¹⁵ ont montré que dans le système PDMS-bloc-PS, si la partie PDMS est dans une morphologie cylindrique ou sphérique, la T_g de cette partie est diminuée. Le pourcentage de DMS dans MC1M3 est de 19%, donc le bloc PDMS joue le rôle de l'inclusion dans la matrice PMASi. Cette faible valeur de T_g pourrait alors s'expliquer par la présence de cylindres ou de sphères PDMS dans la matrice PMASi. Pour les autres copolymères de cette série, seule la T_{g2} du bloc PMASi est détectée car le pourcentage en masse du bloc PDMS est inférieur à 25%. Muppalla et al.¹⁶ ont également rapporté que la T_g du bloc PDMS n'était pas visible ni sur un thermogramme DSC, ni sur la courbe du module de conservation et de l'angle de perte en analyse mécanique dynamique (DMA), lorsque le pourcentage en masse du PDMS dans les copolymères triblocs et pentablocs était d'environ 17%. Krause et al.⁸ n'ont pas pu mesurer la T_g du bloc PDMS sur les thermogrammes DSC de copolymères PDMS-bloc-PS contenant moins de 22% en masse de PDMS. Dans le cas d'un PMMA-bloc-PDMS-bloc-PMMA, la T_g du bloc PDMS n'est pas visible, même lorsque la teneur en PDMS est de l'ordre de 30% en masse.¹⁷ Dans ce dernier cas, cette

absence de détection de T_g est expliquée par la cristallisation des microphases PDMS dans les conditions expérimentales utilisées et par la faible quantité du bloc PDMS dans le copolymère.

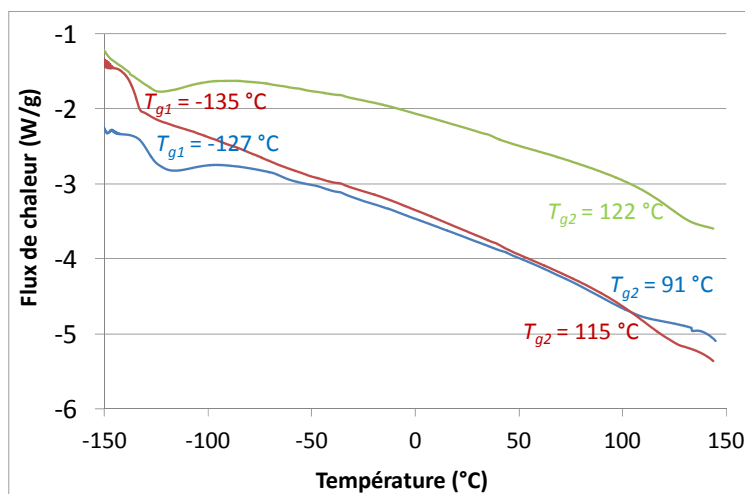


Figure III-12. Thermogrammes DSC (3ème cycle) des copolymères diblocs (—) MC1M1, (—) MC1M3 et (—) MC1M4 à base de PDMS 5k. Les vitesses de refroidissement et de chauffe de 10 C.min⁻¹.

La relation entre la T_g et la masse molaire moyenne en nombre d'un homopolymère est démontrée par l'équation de Fox – Flory Eq. III-3.¹⁸

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad \text{Eq. III-3}$$

où $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse correspondant à un homopolymère de masse molaire infinie; K est une constante dont la valeur est spécifique pour chaque homopolymère.

Dans une précédente étude (projet Ecopaint, données non-publiées), les valeurs de $T_{g\infty}$ et de K du PMASi ont été respectivement estimées à 143°C et 3,76.10⁵. Ces valeurs ont été trouvées à partir d'une série de PMASi de valeurs de M_n comprises entre 12800 g.mol⁻¹ et 52000 g.mol⁻¹.

Les valeurs de T_{g2} expérimentales et calculées pour le bloc PMASi selon l'équation Eq. III-3 sont présentées dans le Tableau III-6. Il est constaté que les deux valeurs T_{g2} du PMASi sont proches. Cette analogie et l'observation de deux T_{g1} pour MC1M1 et MC1M3 démontrent que le bloc PDMS et le bloc PMASi ne sont pas compatibles. Cette incompatibilité peut être à l'origine d'une séparation de phase dans ces copolymères.

Tableau III-6. Valeurs des températures de transition vitreuse des copolymères PDMS-bloc-PMASi.

Copolymère	M_n du bloc PMASi (g.mol ⁻¹) ^a	%mass		T_g (DSC) (°C)		T_{g2} calculée ^b (°C)
		DMS	MASi	T_{g1}	T_{g2}	
MC1M1	8400	39	61	-127	91	98
MC1M2	16800	25	75		111	120
MC1M3	22800	19	81	-135	115	126
MC1M4	33400	14	86		122	132
MC1M5	39600	12	88		127	133

^a déterminée par RMN-¹H.

^b calculée à partir de l'équation Eq. III-3 en considérant $T_{g\infty} = 143^\circ\text{C}$ et $K = 3,76.10^5$.

3.2.2. Copolymères PDMS-bloc-P(MASi-stat-BMA)

Parmi les copolymères appartenant à cette famille (MCyMBz ou MC1ABz), seuls les copolymères contenant un pourcentage en masse de DMS supérieur à 37% présentent deux T_g s. La valeur négative est attribuée au bloc PDMS et la valeur positive au bloc P(MASi-stat-BMA) (Figure III-13). Il y a une exception pour le copolymère dibloc MC3MB2. Bien que le pourcentage en masse du bloc PDMS dans ce copolymère soit de 39%, la T_{g1} du bloc PDMS n'a pas été détectée. Ce résultat vient peut-être de la cristallisation d'une plus grande quantité du bloc PDMS pendant l'étape de refroidissement (Figure III-14). La T_{g2} du bloc P(MASi-stat-BMA) apparaît sur tous les thermogrammes DSC. Les valeurs de T_g sont regroupées dans le Tableau III-7.

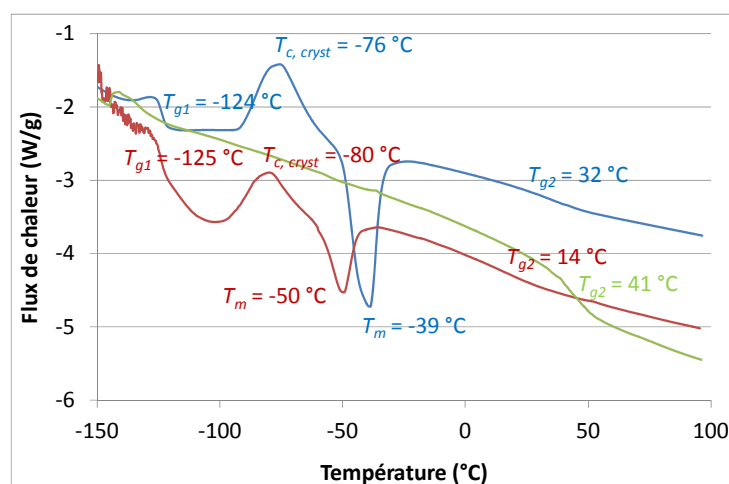


Figure III-13. Thermogrammes DSC des copolymères (—) MC3MB1 (à base de PDMS-OH 5k), (—) MC7MB1 (à base de PDMS-2OH 5k) et (—) MCMB6 (à base de PDMS-OH 1k). Les vitesses de refroidissement et de chauffe de 10 C.min⁻¹.

La T_{g1} du bloc PDMS se situe entre -128°C et -124°C. Ces valeurs sont proches des valeurs de T_g des PDMS de départ. Par contre, la T_{g2} du bloc P(MASi-stat-BMA) dépend de sa composition : plus la quantité relative du MASi est élevée, plus la valeur de la T_g de ce bloc augmente. L'équation de Fox, Eq. III-4¹⁹, a été utilisée pour estimer la T_g du bloc P(MASi-stat-BMA).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Eq. III-4}$$

Où W_1 et W_2 sont les fractions massiques des unités monomères présentes dans le copolymère; T_{g1} et T_{g2} sont les T_g des homopolymères correspondants. Dans cette étude, les valeurs de ces T_g ont été calculées à partir de l'équation Eq. III-3 en prenant les valeurs de M_n estimées par RMN-¹H. Les valeurs de $T_{g\infty}$ et de K du PBMA ont été estimées dans une précédente étude (projet Ecopaint, données non-publiées). Elles sont respectivement égales à 33°C et 6,5.10⁴. Ces valeurs ont été trouvées à partir d'une série de PBMA de masses molaires comprises entre 6600 g.mol⁻¹ et 42900 g.mol⁻¹. Les valeurs estimées de T_g sont présentées dans le Tableau III-7.

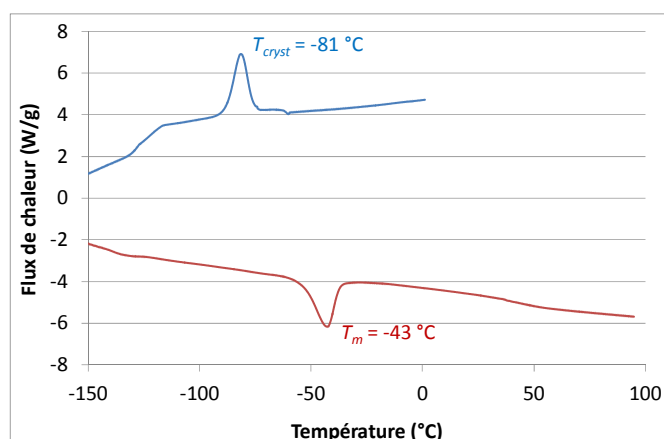


Figure III-14. Thermogrammes DSC du copolymère dibloc MC3MB2 à base de PDMS 10k : (—) étape de refroidissement, (—) étape de chauffage. Les vitesses de refroidissement et de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

La T_{g2} du bloc P(MASi-*stat*-BMA) augmente avec l'augmentation de la masse molaire de ce bloc (Figure III-15 et Tableau III-7). A plus haute masse molaire, les valeurs de T_{g2} expérimentales et calculées sont proches. Mais ces deux valeurs s'éloignent lorsque la masse molaire des blocs MB1 et AB1 est faible. Cette différence est attribuée aux quantités très faibles du MASi dans le bloc P(MASi-*stat*-BMA) à faibles masses molaires. Ce résultat révèle que l'équation Eq. III-3 n'est pas applicable quand la masse molaire moyenne en nombre du PMASi est inférieure à $2000 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$ (10 unités de répétition). Le Tableau III-7 montre aussi que la T_g du bloc P(MASi-*stat*-BMA) (T_{g2}) est proche de la T_g d'un copolymère P(MASi-*stat*-BMA) de masse molaire comparable. Ceci prouve l'incompatibilité entre le bloc PDMS et le bloc P(MASi-*stat*-BMA). La différence entre la valeur de la T_{g2} calculée et expérimentale des blocs AB1, AB2, AB4 et AB5 dans la série MC1ABz vient de l'hydrolyse partielle de la partie MASi dans ces copolymères avant analyse. Le degré d'hydrolyse de ces copolymères après deux ans de stockage de ces copolymères à l'air ambiant est respectivement de 80%, 28%, 60%, et 67% (déterminé par RMN- ^1H) (annexe 2).

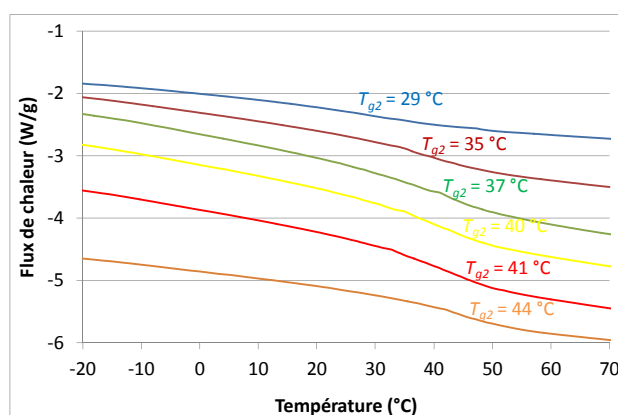


Figure III-15. Thermogrammes DSC d'une série de copolymères diblocs MC1MBz à base de PDMS 5k. Les courbes correspondent respectivement aux copolymères MC1MB1, MC1MB2, MC1MB3, MC1MB4, MC1MB5, et MC1MB6 (de haut en bas). Les vitesses de refroidissement et de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Une différence de la T_{g2} du bloc P(MASi-*stat*-BMA) entre le copolymère dibloc et tribloc de faibles masses molaires (série MCyMB1) est observée (MC3MB1 et MC7MB1, Figure III-13). Il est rappelé que théoriquement, la longueur du bloc P(MASi-*stat*-BMA) dans le copolymère tribloc est égale à la moitié de celle obtenue dans le copolymère dibloc. Ce résultat prouve l'obtention des copolymères triblocs. A plus haute masse molaire, cette différence devient faible car l'influence de la masse molaire sur la T_g est de plus en plus faible quand la masse molaire se rapproche de la valeur de $T_{g\infty}$.

Au niveau de la cristallisation, seuls les copolymères diblocs à base de PDMS 10k (MC3MB1, MC3MB2, MC7MB1) présentent des pics de cristallisation froide et de fusion (Figure III-13 et Figure III-14). Le pourcentage massique du bloc PDMS dans ces copolymères est supérieur ou égal à 39%. Cependant, aucun copolymère à base de PDMS 5k présente de pics de cristallisation ou de fusion, bien que le pourcentage massique du bloc PDMS dans quelques copolymères soit aussi élevé que 39%. MC3MB1 et MC7MB1 ne cristallisent pas lors du refroidissement. La fusion des cristaux PDMS dans MC7MB1 ($T_f = -50^\circ\text{C}$) a lieu à une température plus basse que celle dans MC3MB1 ($T_f = -39^\circ\text{C}$) (Figure III-13). Cela veut dire que les cristaux PDMS dans le copolymère tribloc (MC7MB1) sont moins parfaits que dans le copolymère dibloc correspondant (MC3MB1).²⁰

Tableau III-7. Récapitulatif des résultats DSC des copolymères PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) synthétisés.

PDMS		Copolymère	% _{mass} ^a (DMS/MASi/BMA)	M_n (g.mol ⁻¹) (RMN- ¹ H)	DSC		T_{g2} calculée ^c (°C)
Type	M_n (g.mol ⁻¹)				T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	
PDMS-OH	1k	MCMB1	12/16/72	12900		25	10
		MCMB2	6/20/74	25000		36	36
		MCMB3	5/21/74	30800		41	41
		MCMB4	4/21/75	38500		38	43
		MCMB5	3/21/75	43900		44	44
		MCMB6	3/21/76	48300		41	45
	5k	MC1AB1	45/13/42	12700	-124	69	-18
		MC1AB2	22/35/43	25900		70	56
		MC1AB4	24/22/54	23400		54	41
		MC1AB5	19/23/58	28700		57	45
		MC1AB6	15/25/60	36300		51	48
		MC1AB7	13/26/61	43600		54	50
		MC1AB8	11/25/64	49400		54	49
		MC1MB1	39/11/50	15000	-126	29	-8
		MC1MB2	24/15/61	24000		35	29
		MC1MB3	18/15/67	32100		37	36
		MC1MB4	15/16/69	38000		40	39
		MC1MB5	13/17/70	43800		41	41
		MC1MB6	11/18/71	48900		44	42
	10k	MC3MB1	57/8/35	19200	-124	32	-21
		MC3MB2	39/12/49	27600		37	28
		MC3MB3	31/13/56	35000		40	35
		MC3MB4	26/14/60	41600		37	38
		MC3MB5	23/15/62	47300		44	41
		MC3MB6	18/16/66	57600		46	43
PDMS-2OH	1k	MC9MB1	15/16/69	12400		14	Non calculable
		MC9MB3	4/18/78	37400		30	28
		MC9MB6	3/18/79	60400		43	37
	5k	MC5MB1	37/12/51	14800	-128	16	Non calculable
		MC5MB3	17/16/67	34700		38	22
		MC5MB6	10/17/73	55300		40	35
	10k	MC7MB1	56/9/35	21100	-125	14	Non calculable
		MC7MB3	29/13/58	36400		33	17
		MC7MB6	19/15/66	55300		41	33
		MB1	0/18/82	11100 ^d		31	9
		MB3	0/19/81	31100 ^d		43	38
		MB6	0/18/82	49500 ^d		45	43

^a calculée par RMN-¹H.

^b estimée par ATG.

^c calculée par l'équation Eq. III-4.

4. APTITUDE DES COPOLYMÈRES À FORMER UN FILM

Une des caractéristiques importantes demandée à un liant polymère dans un revêtement est sa capacité à former un film continu. Il est donc utile d'examiner les propriétés de formation de film des polymères synthétisés.

La formation d'un film à partir d'une solution de polymère thermoplastique dans un solvant organique est obtenue grâce à l'évaporation du solvant. Cette dernière comprend plusieurs étapes²¹ :

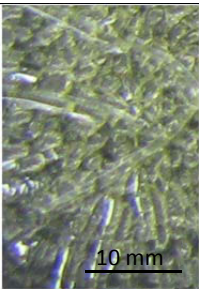
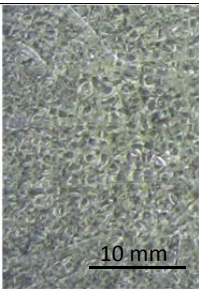


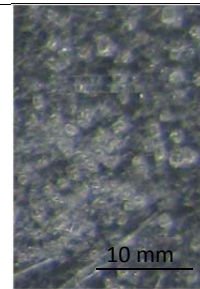
- (i) une rapide évaporation du solvant qui entraîne une augmentation de la concentration du polymère et une contraction du volume,
- (ii) une évaporation continue du solvant à une vitesse plus faible qui est maintenant contrôlée par la vitesse de diffusion du solvant à travers la matrice polymère,
- (iii) une immobilisation des chaînes polymères, une perte de solvant à travers le film à une vitesse encore plus réduite et l'établissement de contraintes à l'intérieur du film, du fait de l'immobilisation des chaînes polymères et de l'adhésion du revêtement au substrat.

Pour cette étude, les polymères précipités ont été mis en solution dans du toluène. L'extrait sec a été ajusté afin d'obtenir une viscosité adaptée pour l'application. Les solutions polymères ont été appliquées sur plaques de PVC à l'aide d'une tige filetée (bar-coater) calibrée afin d'obtenir des films secs avec une épaisseur d'environ 100 μm . L'aspect des films est comparé pour l'ensemble des familles de polymères préparés.

4.1. Copolymères PDMS-*bloc*-PMASi (MC1Mx)

Les photographies des revêtements obtenus après application sont présentées dans le Tableau III-8.

Tableau III-8. Évaluation des propriétés filmogènes des copolymères diblocs dans la série MC1Mx (à base de PDMS 5k).

MC1M1	MC1M2	MC1M3	MC1M4	MC1M5
				
Écailles	Écailles	Grains	Grains	Grains

Aucun copolymère ne donne de bonnes propriétés filmogènes. MC1M1 et MC1M2 forment des écailles pendant le séchage alors que les propriétés de formation de film des autres copolymères sont mauvaises et des petits grains se forment pendant le séchage et se décolent très facilement du substrat.

Ce comportement est à relier principalement aux valeurs de T_g des polymères. En effet, dans une solution de polymère, le solvant joue le rôle d'un plastifiant. Quand le solvant s'évapore, la T_g du mélange polymère-solvant augmente, la viscosité du système augmente également. Quand la T_g du système atteint la valeur de la température ambiante, la viscosité du système devient très élevée. C'est la raison pour laquelle les chaînes polymères ne peuvent pas s'arranger pour obtenir une énergie libre la plus faible. Par conséquent, les contraintes apparaissent et augmentent dans le système lorsque l'évaporation du solvant se poursuit. Pour les polymères ayant une T_g proche de la température ambiante, les chaînes polymères sont, à température ambiante, dans un état visco-élastique voire caoutchoutique. Ceci permet de relâcher plus facilement les contraintes mécaniques internes induites lors du séchage. Avec une T_g plus élevée que la température ambiante, les chaînes polymères ont moins de mobilité, d'où de mauvaises propriétés de formation de film avec la présence de craquelures au séchage, voire la formation de paillettes et de grains. En plus, l'incompatibilité entre les blocs de différente nature chimique (les PDMS et les blocs méthacrylates dans cette étude) contribue également aux mauvaises propriétés filmogènes ²².

La couleur jaune des copolymères vient du groupement trithiocarbonate en bout de chaîne, issu du CDMP utilisé dans la synthèse des polymères par le procédé RAFT. L'intensité de la couleur diminue de MC1M1 à MC1M5 car la concentration du groupement trithiocarbonate diminue lors de l'augmentation de la masse molaire du copolymère.


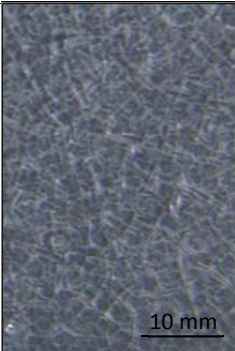
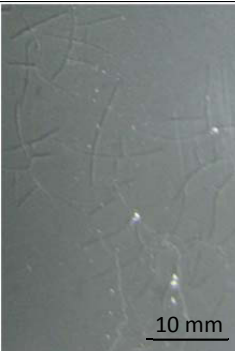


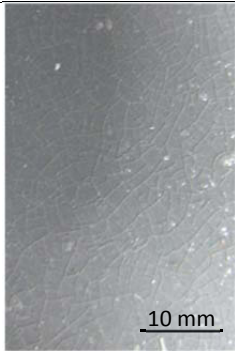

4.2. Copolymères PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA)

Pour améliorer les propriétés filmogènes des copolymères, le BMA a été introduit dans le bloc méthacrylate comme *co*-monomère.

Tout d'abord, pour un rapport molaire théorique entre le BMA et le MASi de 1,8 et une valeur de M_n du copolymère de 25000 g.mol⁻¹ (MC1AB2), le film obtenu présente de nombreuses craquelures (Tableau III-9). Lorsque le rapport molaire théorique entre le BMA et le MASi est de 3,5, seul le copolymère de faible masse molaire (MC1AB1) permet d'obtenir un revêtement avec de bonnes propriétés filmogènes. Lorsque la masse molaire augmente, il apparaît des craquelures et la quantité de ces craquelures semble proportionnelle à la masse molaire des copolymères. L'augmentation de la masse molaire du polymère conduit généralement aux deux effets contradictoires sur la propriété de formation de film. Le premier est la diminution de la mobilité des chaînes polymères, dont la capacité

d'obtenir de bonnes propriétés filmogènes. Le deuxième est une augmentation de l'enchevêtrement dans le système polymère qui favorise la possibilité d'obtenir de bonnes propriétés filmogènes. Le résultat obtenu ici signifie que l'influence de la mobilité des chaînes polymères sur la propriété de formation de film est plus importante que l'influence de la présence d'enchevêtrements dans la gamme de masses molaires étudiées. De plus, le bloc PDMS ne permet pas d'améliorer les propriétés filmogènes des copolymères préparés.

Tableau III-9. Évaluation des propriétés filmogènes des copolymères diblocs dans la série MC1ABz (à base de PDMS 5k).

MC1AB1	MC1AB2	MC1AB4	MC1AB5
			
filmogène	Écailles	Craquelures	Craquelures
MC1AB6	MC1AB7	MC1AB8	
			
Craquelures	Craquelures	Craquelures	

Afin d'obtenir de bonnes propriétés de formation de film des copolymères de masses molaires allant jusqu'à 50000 g.mol^{-1} , le rapport molaire théorique entre le BMA et le MASi a été augmenté jusqu'à la valeur de 6 (copolymères MCyMBz). Pour cette valeur, tous les copolymères synthétisés donnent des bonnes propriétés filmogènes.

5. ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS

L'existence de deux T_g dans les copolymères synthétisés est le premier signe d'une possible séparation de phases. Il est donc intéressant d'aller un peu plus loin dans cette étude pour savoir s'il

existe ou non une organisation dans les films polymères préparés. Pour cela, des films libres préparés à partir des copolymères MCyMBz ont été analysés par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS). Certains d'entre eux ont été analysés également en Microscopie à Force Atomique (AFM).

5.1. Étude de la morphologie des films par SAXS

Les copolymères ont été mis en solution dans du toluène et appliqués sur un support en élastomère silicone. Pour favoriser la séparation de phases, les films libres ont ensuite été soumis à des vapeurs de chloroforme pendant 24 h, ou bien traités thermiquement au-dessus de la température de transition vitreuse du deuxième bloc T_{g2} , à 50°C et à 100°C pendant 12 h. Le traitement thermique des échantillons a été plus généralement effectué car il permet de s'affranchir du solvant utilisé pour la préparation des solutions. Les films non-traités et traités ont été analysés par SAXS au laboratoire SRS MC de Nancy par Dr. Nadia Canilho.

Il est à noter que les conditions utilisées dans cette étude permettent d'observer des structures ou des phases dont les dimensions sont inférieures à 40 nm. La distance d indiquée sur les figures est calculée à partir de la position en q du premier pic de diffusion selon la relation :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Eq. III-5}$$

où d en nm est la distance de Bragg et q le vecteur de diffusion en nm^{-1} . d est caractéristique ici de la distance de répétition entre les domaines de PDMS et les domaines de P(MASi-*stat*-BMA). La présence de ce pic informe de l'immiscibilité entre les deux blocs conduisant à une auto-organisation d'un bloc par rapport à l'autre. Toutefois, ce pic est visible sur un diffractogramme SAXS lorsqu'il y a une différence de densité électronique entre les phases. Ce contraste est d'autant plus élevé lorsqu'il y a une ségrégation des blocs et une organisation sur une fraction volumique plus grande de l'échantillon. Une variation de d de 1 nm est significative dès lors que les pics se déplacent sans élargissement.

Tous les copolymères diblocs (MCMBz) et triblocs (MC9MBz) à base de PDMS 1k (sauf MCMB1 et MCMB2 car non analysés), traités à 50°C ou non-traités, ne présentent aucun pic de diffraction (Figure III-16). Ce résultat peut être interprété soit par l'absence d'une organisation régulière des phases non miscibles dans l'échantillon, soit par une différence de densité électronique trop faible entre le bloc PDMS de petite taille et le(s) bloc(s) méthacrylique(s).

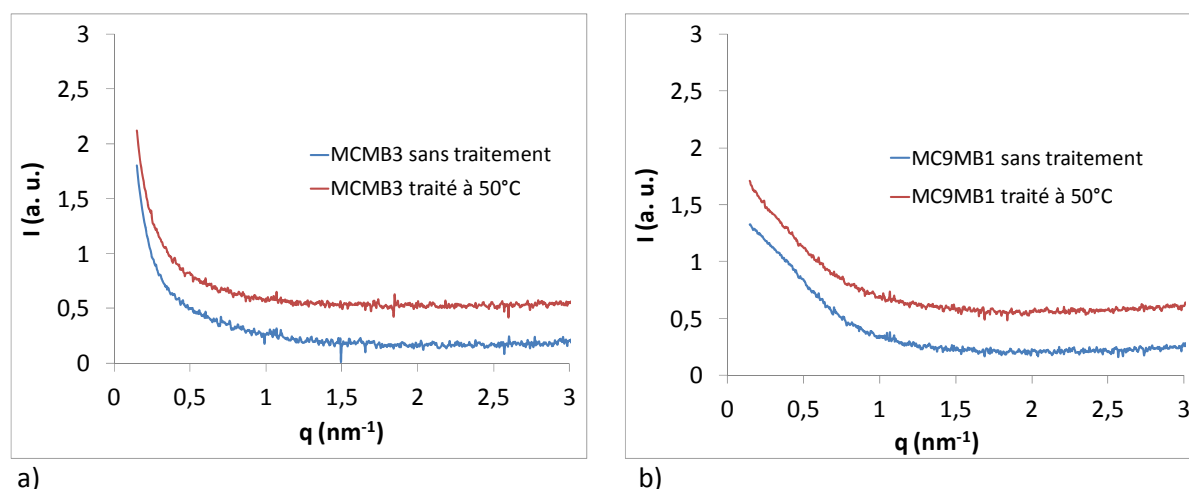


Figure III-16. Exemples de diffractogrammes SAXS obtenus pour les copolymères diblocs de la série MCMBz et triblocs de la série MC9MBz (à base de PDMS 1k) : (a) MCMB3 et (b) MC9MB1. Pour plus de clarté les courbes ont été déplacées verticalement.

Un pic de structure très net est observé sur les diffractogrammes SAXS des copolymères diblocs MC1MBz à base de PDMS 5k, non-traités et traités à 50°C (sauf MC1MB2 et MC1MB3 traités à 50°C) (Figure III-17). Néanmoins, ces copolymères diblocs MC1MBz ne présentent pas de pics d'ordre supérieur à un, ce qui indiquerait un faible arrangement entre les blocs par conséquent la nature de la morphologie ne peut pas être déterminée.

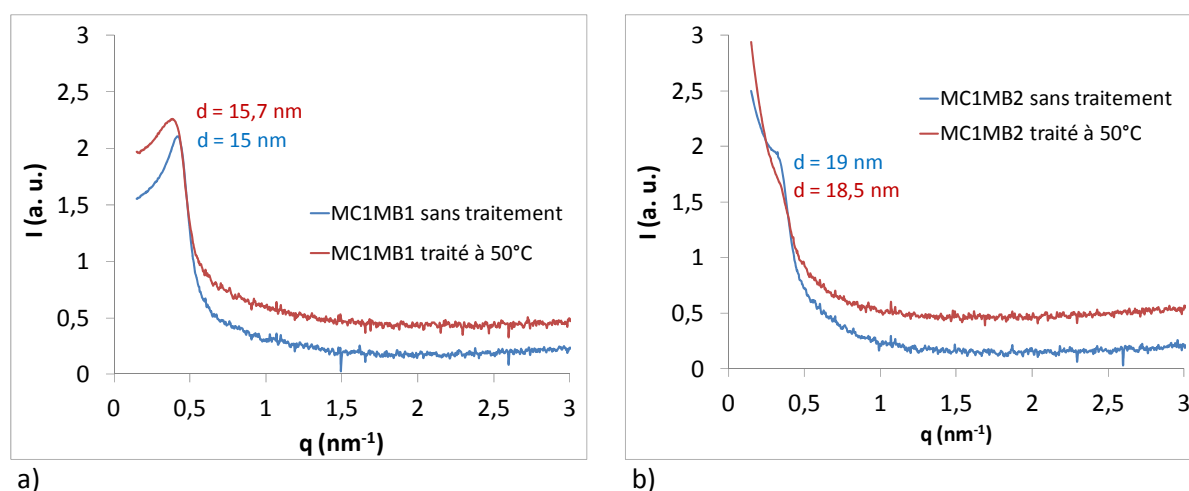


Figure III-17. Exemples de diffractogrammes SAXS obtenus pour les copolymères diblocs de la série MC1MBz (à base de PDMS 5k) : (a) MC1MB1 et (b) MC1MB2. Pour plus de clarté, les courbes ont été déplacées verticalement.

Il en est de même pour les copolymères triblocs à base de PDMS 5k (MC5MBz) où un seul pic de structure, avec et sans traitement à 50°C, est observé. Ce pic de structure tend à s'élargir et l'intensité diminue lorsque la masse molaire du bloc méthacrylique augmente comme si la ségrégation entre les blocs diminuait (Figure III-18). L'augmentation de la masse molaire du bloc méthacrylique dans ce cas devrait d'une part faciliter la ségrégation entre les blocs car le degré de polymérisation total augmente, dont la multiplication χN , et d'autre part, empêcher l'auto-assemblage des blocs

PDMS au milieu de la chaîne polymère car la mobilité du bloc PDMS en est diminuée. Les résultats semblent corroborer cette hypothèse.

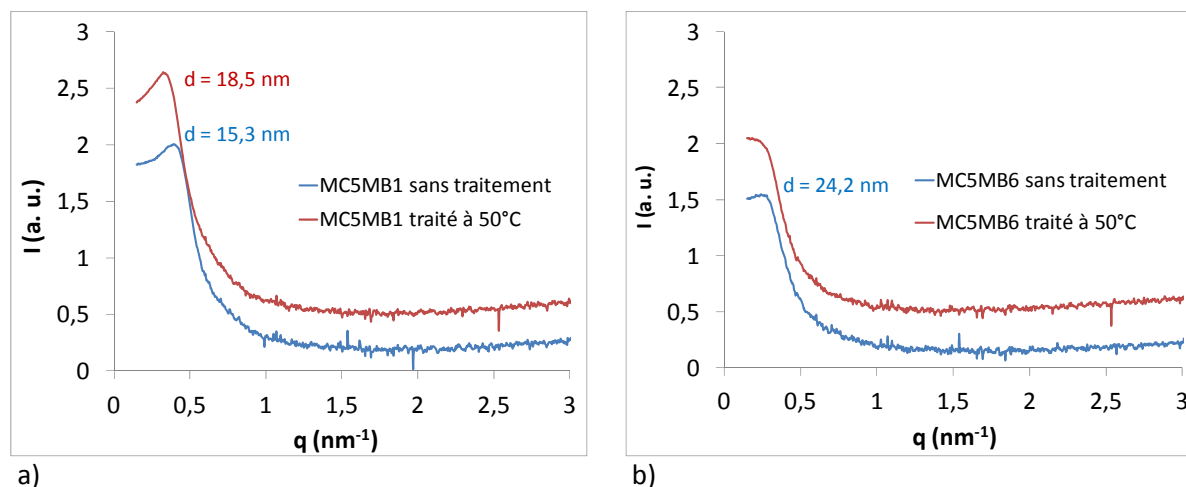


Figure III-18. Exemples de diffractogrammes SAXS obtenus pour les copolymères triblocs de la série MC5MBz, à base de PDMS 5k : (a) MC5MB1 et (b) MC5MB6. Pour plus de clarté, les courbes ont été déplacées verticalement.

Pour tous les copolymères diblocs à base de PDMS 10k (série MC3MBz), il apparaît un pic net de structure sur chaque diffractogramme SAXS. Les signaux obtenus pour chacun des échantillons de cette série présentent également un épaulement et des pics complémentaires (Figure III-19). Le rapport signal/bruit de ces pics d'ordre supérieur à 1 est faible, sauf pour MC3MB1 sans traitement, où deux pics complémentaires sont visibles. Afin d'augmenter l'intensité de ces pics, les échantillons ont été traités à plus haute température, 100°C pendant 12 h, et sous vapeur de chloroforme. Malheureusement, dans tous les cas, les pics complémentaires sont toujours difficiles à observer (sauf MC3MB1) avec une disparition de ces derniers pour les échantillons MC3MB4 et MC3MB5 traités à 100°C (diffractogrammes non présentés).

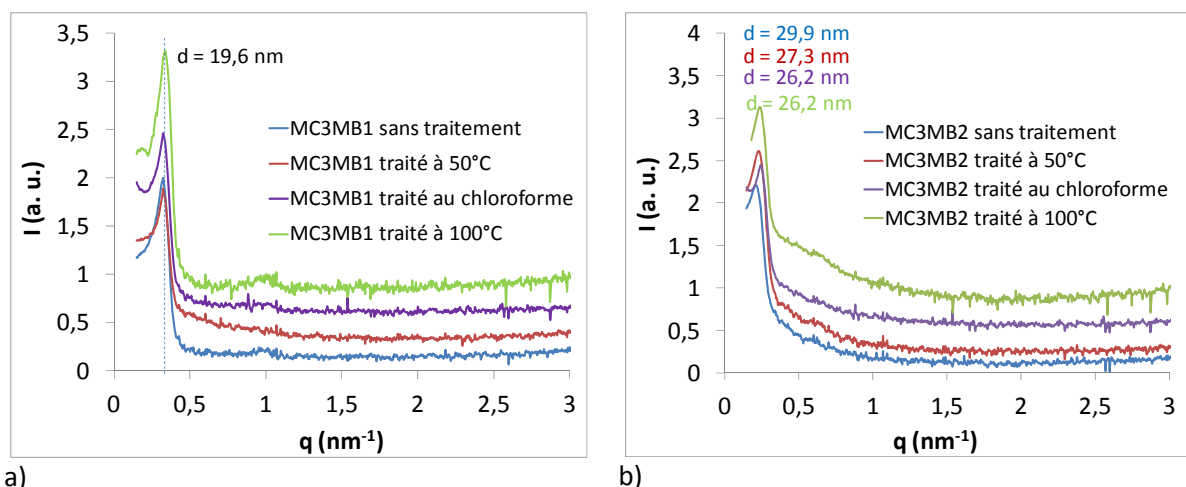


Figure III-19. Exemples de diffractogrammes SAXS obtenus pour les copolymères diblocs de la série MC3MBz (à base de PDMS 10k) soumis à différentes conditions de traitement : (a) MC3MB1 et (b) MC3MB2. Pour plus de clarté les courbes ont été déplacées verticalement.

La séparation de phases dans les copolymères triblocs à base de PDMS 10k (série MC7MBz) est également démontrée par l'apparition d'un pic très net pour tous les échantillons traités ou non traités, sauf pour le MC7MB6 traité à 100°C pour lequel le pic sort de la résolution de l'appareillage (> 40 nm) (Figure III-20). Contrairement à la série des copolymères triblocs à base de PDMS 5k (MC5MBz), ce pic est toujours net lors de l'augmentation de la masse molaire du bloc méthacrylique aux deux extrémités. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de la longueur de la chaîne PDMS. Comme la longueur de la chaîne PDMS est doublée par rapport à la série MC5MBz, l'influence du bloc méthacrylique sur la mobilité de la partie PDMS au milieu devient plus faible. Donc, la partie PDMS peut s'auto-assembler pour former des microphases dans le système. Sur les diffractogrammes SAXS du MC7MB1 et du MC7MB3, un faible épaulement apparaît. Le pic de structure du MC7MB6 s'atténue en traitant l'échantillon au chloroforme, comme pour le copolymère dibloc correspondant MC3MB6 (diffractogramme non présenté).

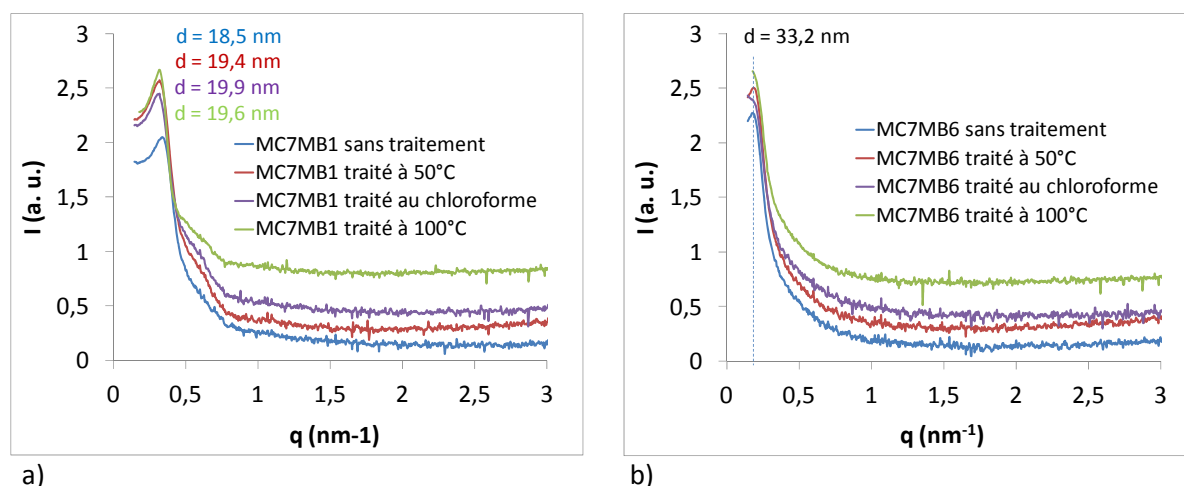


Figure III-20. Exemples de diffractogrammes SAXS obtenus pour les copolymères triblocs de la série MC7MBz, à base de PDMS 10k, sous différentes conditions de traitement : (a) MC7MB1 et (b) MC7MB6. Pour plus de clarté, les courbes ont été déplacées verticalement.

Ainsi, les résultats obtenus mettent en évidence un maintien de la séparation de phases après traitement thermique pour une majorité des copolymères étudiés. Cette observation confirme que le toluène est un bon solvant des deux blocs puisque les pics de structure sont observés également et principalement sur les échantillons non-traités. De plus, il est observé que la masse molaire du PDMS influence la séparation de phases avec l'apparition de pics d'ordre supérieur à 1 pour les copolymères diblocs et triblocs à base de PDMS 10k (série MC3MBz et MC7MBz).

De plus, il est observé que la masse molaire des copolymères influencent les valeurs de la distance de Bragg d caractéristique de la distance de répétition entre les domaines de PDMS et les domaines de P(MASi-*stat*-BMA).

Pour la série MC1MBz, la valeur de d augmente lorsque la masse molaire M_n du bloc méthacrylate augmente (Tableau III-10). Cette évolution de la distance de Bragg en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylique peut être expliquée par une modification de sa conformation. Au dessus de 17600 g.mol^{-1} , le bloc P(MASi-*stat*-BMA) serait plus flexible et pourrait changer sa conformation sans induire une variation sur d , au moment de l'évaporation du solvant. Pour les échantillons MC1MB1 et MC1MB2, d change légèrement après traitement à 50°C , démontrant la stabilité de l'organisation. Un traitement à 100°C serait nécessaire afin de confirmer ce résultat.

Tableau III-10. Évolution de la valeur de la distance de Bragg d en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylate et du traitement, pour la série MC1MBz (copolymères diblocs à base de PDMS 5k).

Copolymère	$M_n (\text{g.mol}^{-1})/\%_{\text{vol.}}$		$d (\text{nm})$	
	PDMS	P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	Sans traitement	Traitement à 50°C
MC1MB1	5500/41	8600/59	15,0	15,7
MC1MB2	5500/25	17600/75	19,0	18,5
MC1MB3	5500/19	25700/81	19,6	19,6
MC1MB4	5500/16	31600/84	19,6	19,6
MC1MB5	5500/14	37400/86	20,3	20,3
MC1MB6	5500/12	42400/88	20,3	20,3

Pour les copolymères triblocs MC5MBz non traités, l'évolution de la valeur de la périodicité en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylique est parfaitement linéaire dans cette gamme de masse molaire (Tableau III-11). Lorsque les échantillons sont traités à 50°C , une même valeur de d est obtenue pour les échantillons MC5MB1 et MC5MB3. L'énergie thermique fournie semble avoir permis une relaxation des chaînes et l'obtention d'une périodicité commune dépendante de la longueur de la chaîne de PDMS. Le bloc PDMS semble jouer le rôle d'un « espaceur » entre les phases.

Tableau III-11. Évolution de la valeur de d en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylate et du traitement, pour la série MC5MBz (copolymères triblocs à base de PDMS 5k).

Copolymère	$M_n (\text{g.mol}^{-1})/\%_{\text{vol.}}$		$d (\text{nm})$	
	PDMS	P(MASi- <i>stat</i> -BMA)	Sans traitement	Traitement à 50°C
MC5MB1	5600/41	4400 ^a /59	15,3	18,5
MC5MB3	5600/18	14100 ^a /82	19,6	18,5
MC5MB6	5600/11	24300 ^a /89	24,2	Non déterminé

^a calculée par division de la masse molaire totale du bloc méthacrylate (déterminée par RMN- ^1H) par deux.

Pour les séries de copolymères diblocs et triblocs à base de PDMS 10k (MC7MBz et MC3MBz) non traités, le Tableau III-12 et le Tableau III-13 mettent en évidence des évolutions de la valeur de d en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylique similaires à celles observées respectivement

pour les séries MC1MBz et MC5MBz, à base de PDMS 5k. Toutefois, la valeur maximale de d est plus élevée dans les copolymères à base de PDMS 10k par rapport aux copolymères à base de PDMS 5k, car la taille du bloc PDMS est plus grande, et ce pour une taille donnée du bloc méthacrylique. Par exemple, pour le MC1MB1 et le MC3MB1, la valeur de d augmente de 15 nm à 19,6 nm quand la masse molaire du bloc PDMS augmente de 5500 g.mol⁻¹ à 10500 g.mol⁻¹. Concernant le traitement au chloroforme, le pic de structure s'atténue pour les échantillons MC3MB3 à MC3MB6 (diffractogrammes non présentés). C'est peut être un signe que le chloroforme favorise la miscibilité entre les blocs.

Le traitement thermique réalisé sur les copolymères diblocs MC3MBz et triblocs MC7MBz conduit à une relaxation des phases avec généralement une augmentation de d uniquement observée à 100°C. Il semblerait qu'une énergie plus élevée soit nécessaire pour permettre cette relaxation. L'échantillon MC3MB2 se distingue des autres par une variation de la périodicité dès le traitement à 50°C ou sous vapeur de chloroforme. De plus, la distance de Bragg semble diminuer lors du traitement.

Tableau III-12. Évolution de la distance de Bragg, d , en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylate et des conditions de traitement pour les copolymères diblocs de la série MC3MBz (à base de PDMS-OH 10k).

Copolymère	M_n (g.mol ⁻¹)/%vol.		d (nm)			
	PDMS	P(MASi-stat-BMA)	Sans traitement	Traitement à 50 °C	Traitement à 100 °C	Traitement chloroforme
MC3MB1	10500/58	8100/42	19,6	19,6	19,6	19,6
MC3MB2	10500/41	16500/59	29,2	27,3	26,2	26,2
MC3MB3	10500/32	23900/68	29,9	29,9	31,6	29,9
MC3MB4	10500/27	30400/73	29,9	29,9	-	29,9
MC3MB5	10500/24	36200/76	29,9	29,9	-	29,9
MC3MB6	10500/20	46500/80	29,2	29,2	31,4	29,2

Tableau III-13. Évolution de la valeur de d en fonction de la masse molaire du bloc méthacrylate et du traitement, pour la série MC7MBz (à base de PDMS-2OH 10k).

Copolymère	M_n (g.mol ⁻¹)/%vol.		d (nm)			
	PDMS	P(MASi-stat-BMA)	Sans traitement	Traitement à 50°C	Traitement à 100°C	Traitement chloroforme
MC7MB1	10200/55	4500/45	18,5	18,5	19,6	18,5
MC7MB3	10200/30	12600/70	22,4	22,4	25,1	22,4
MC7MB6	10200/20	22100/80	33,2	33,2	-	33,2

Le Tableau III-14 regroupe les résultats obtenus pour les copolymères diblocs MC3MBz et triblocs MC7MBz correspondants qui donnent plus d'un pic sur les diffractogrammes SAXS. Cependant, il est difficile à localiser les pics complémentaires car ils sont faibles. Pour le copolymère MC3MB1, sans traitement, le rapport des positions des pics (q_n/q_1) correspond à une structure lamellaire avec

des valeurs égales pour les trois rapports à $1 : 2 : 3^{23}$. Le pourcentage en masse du PDMS dans ce copolymère de 57% et est similaire au copolymère dibloc PDMS-*bloc*-PS (55%) pour lequel Ninago et al.²⁴ ont trouvé une morphologie lamellaire. Il est à noter ici que cet échantillon MC3MB1 est composé de deux blocs de masses molaires proches (10500/8100) et une fraction volumique en PDMS de 0,58. Après traitement à 100°C, les copolymères MC3MB1 et MC3MB2 montrent également un arrangement lamellaire. La fraction volumique en PDMS de MC3MB2 est de 0,41. Par contre, pour les autres échantillons de la série, un seul pic de structure principal est observé, dont il n'est pas possible d'en définir la morphologie. Les pics qui indiquent la présence d'un arrangement lamellaire sont très faibles. Ces échantillons contiendraient peu de zones organisées.

Tableau III-14. Position des pics de diffusion déterminées par SAXS sur les copolymères diblocs et triblocs à base de PDMS 10k.

Copolymère	Condition de traitement	Position (nm)			q_2/q_1	q_3/q_1
		q_1	q_2	q_3		
MC3MB1	Sans traitement	0,32	0,61	0,98	1,90	3,00
	100°C	0,32	0,62	0,98	1,90	3,00
MC3MB2	50°C	0,23	0,42	0,63	1,80	2,70
	100°C	0,22	0,42	0,64	1,90	2,90
MC3MB3	Sans traitement	0,21	0,43		2,00	
MC3MB4	50°C	0,21	0,42		2,00	
MC3MB5	Sans traitement	0,21	0,42		2,00	
MC7MB1	50°C	0,32	0,62		1,90	
MC7MB3	50°C	0,28	0,55		1,96	

En conclusion, presque tous les copolymères synthétisés, sauf les copolymères des séries MCMBz et MC9MBz à base de PDMS 1k, présentent un pic de structure très net sur leur diffractogramme SAXS. Ceci confirme que les blocs PDMS et poly(méthacrylate) ne sont pas compatibles et qu'une séparation de phases est possible dans les copolymères.

De plus, il est observé que la masse molaire et la fraction volumique du PDMS des copolymères influencent les valeurs de la distance de Bragg d caractéristique de la distance de répétition entre les domaines de PDMS et les domaines de P(MASi-*stat*-BMA).

5.2. Étude de la morphologie des films par AFM

Pour faire suite aux analyses SAXS préliminaires, les copolymères à blocs présentant une morphologie lamellaire (série MC3MBz) ont été analysés par Microscopie à Force Atomique (AFM) (chapitre V, paragraphe 3.8). L'étude a été réalisée sur des films obtenus par dépôt d'une goutte d'une

solution de polymère (à environ 50% en masse dans le toluène) sur une plaque de PVC de dimensions 4 mm x 4 mm, suivi d'un séchage à température ambiante pendant 14 jours.

Parmi les copolymères diblocs de la série MC3MBz, les échantillons MC3MB2 et MC3MB3 présentent une morphologie lamellaire en AFM observée sur l'image en phase (Figure III-21). Pour le copolymère MC3MB1, dont une morphologie lamellaire a été mise en évidence par SAXS, aucune observation en AFM n'a été possible à cause d'une forte adhésion de la pointe AFM sur la surface du copolymère.

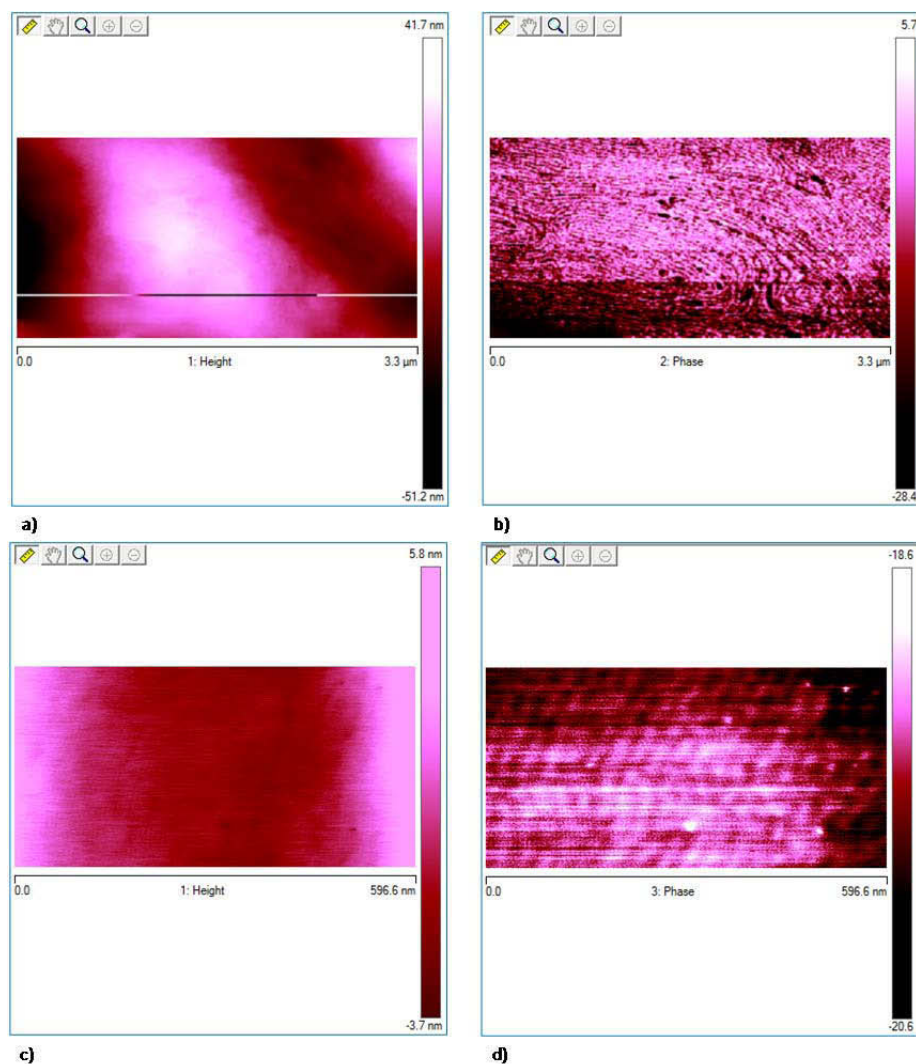


Figure III-21. Images AFM (a, c) en hauteur et (b, d) en phase des copolymères diblocs à base de PDMS 10k (a, b) MC3MB2 (39% de PDMS) et (c, d) MC3MB3 (31% de PDMS).

La somme des dimensions d'une zone claire plus une zone sombre sur les Figure III-21b et Figure III-21d correspond à la distance de Bragg obtenue par SAXS. La période ainsi mesurée de 34 nm est légèrement supérieure à celle obtenue par SAXS car l'analyse dimensionnelle par AFM tend à augmenter la taille des domaines par l'effet géométrique de la pointe.

La fraction volumique des copolymères MC3MB2 et MC3MB3 est respectivement de 0,41 et 0,33. Le copolymère dibloc MC1MB1 (à base de PDMS 5k) a la même fraction volumique en PDMS que

le copolymère dibloc MC3MB2 (à base de PDMS 10k), mais aucune morphologie n'a pu être mise en évidence. De la même manière, aucune organisation n'a pu être démontrée sur le copolymère tribloc MC7MB3 à base de PDMS 10k, de même fraction volumique en PDMS et de même masse molaire que le copolymère dibloc MC3MB3. Une orientation des blocs PDMS vers la surface du film peut être envisagée pour expliquer qu'aucune organisation ne soit visible en AFM alors qu'en analyse SAXS, un deuxième pic de structure (sous forme d'épaulement) soit obtenu pour cet échantillon. Une analyse AFM sur la section du film permettrait de s'affranchir de ce phénomène.

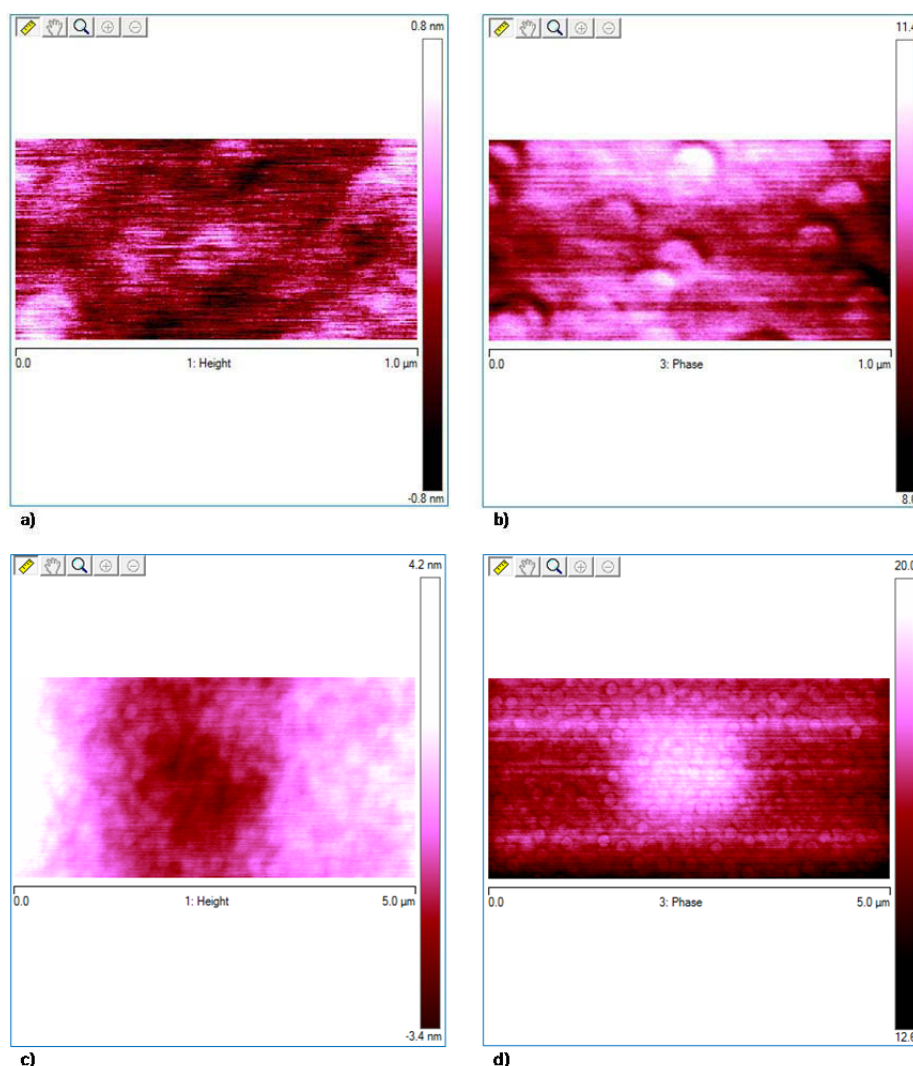


Figure III-22. Images AFM (a, c) en hauteur et (b, d) en phase des copolymères triblocs (a, b) MC5MB6 (à base de PDMS 5k, 10% de PDMS) et (c, d) MC7MB6 (à base de PDMS 10k, 19% de PDMS).

Parmi les autres copolymères diblocs et triblocs de la série MCyMBz, aucune morphologie n'a pu être associée au pic de structure principal observé en analyse SAXS. Seuls deux copolymères triblocs, MC5MB6 et MC7MB6, présentent des micelles d'environ 140 nm de diamètre (Figure III-22). La formation de ces micelles dans le toluène peut s'expliquer par la masse molaire élevée des blocs

méthacryliques et/ou par l'hydrolyse partielle de ces derniers, et la concentration élevée en copolymère dans la solution de toluène (50% en masse).

D'un point de vue plus fondamental, cette première étude de la morphologie des films met en avant trois copolymères diblocs (MC3MB1, MC3MB2 et MC3MB3) pour lesquels une étude plus approfondie devrait être menée afin de parvenir à établir un diagramme de phase pour ces copolymères hydrides.

6. MOUILLABILITÉ DES SURFACES

Cette partie porte sur l'étude des propriétés de surface des films polymères MCyMBz et MBz par des mesures d'angle de contact θ . Les liquides utilisés sont l'eau et le diiodométhane et les valeurs obtenues sont respectivement symbolisées θ_{H_2O} et $\theta_{CH_2I_2}$. Le caractère hydrophobe ou hydrophile des surfaces est discuté à partir des valeurs de l'angle de contact obtenu avec une goutte d'eau déposée à la surface du film polymère. La méthode d'Owens-Wendt²⁵ est utilisée pour calculer l'énergie de surface des films polymères. Le volume de la goutte d'eau et de diiodométhane est respectivement de 1,5 μ L et 0,5 μ L. Des mesures d'angles de contact à l'avancée (θ_{adv}) et au retrait (θ_{rec}) ont également été réalisées sur ces copolymères. Les protocoles expérimentaux et l'appareillage sont présentés dans le Chapitre V, paragraphe 3.6. Tous les résultats sont regroupés dans le Tableau III-16 en annexe 3. Des données obtenues par M. Lejars²⁶ pour une peinture FRC silicone de référence (Intersleek® 700) et pour un liant SPC de référence à base de méthacrylate de tributylétain et de méthacrylate de méthyle hydrolysable (Biomet) sont utilisés pour comparaison.

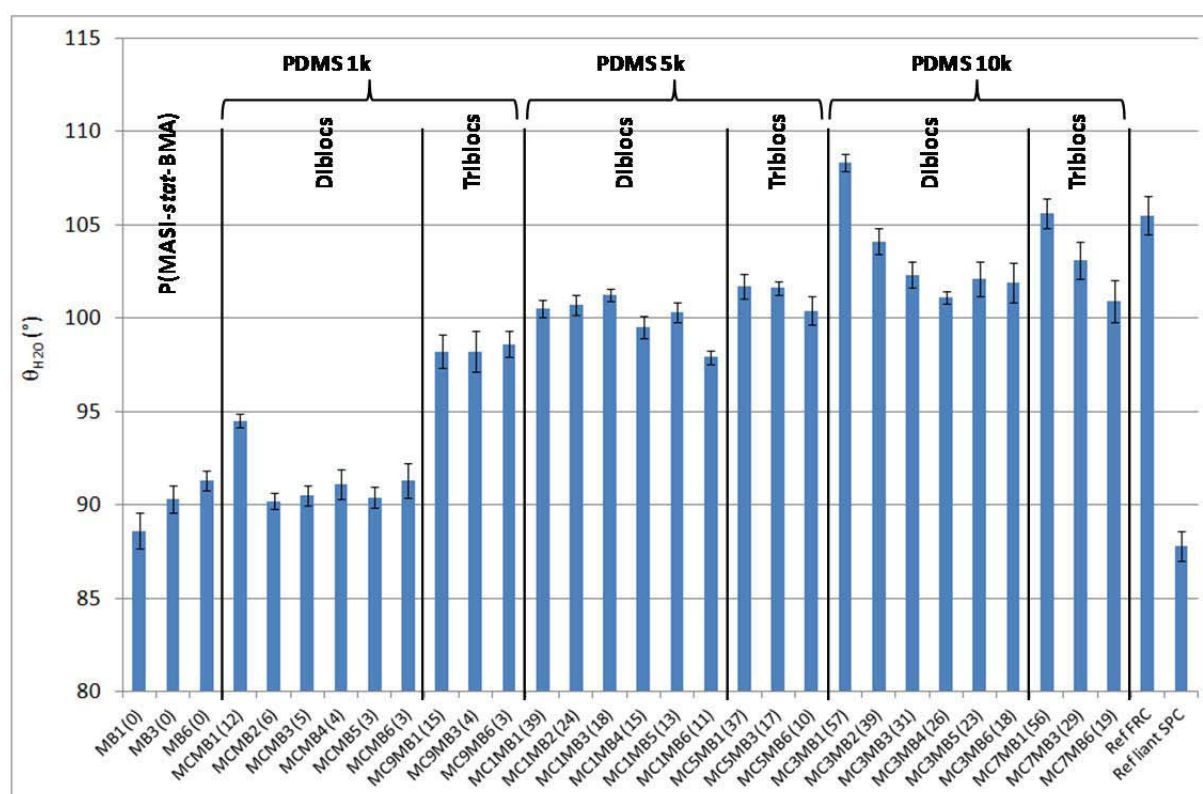


Figure III-23. Valeur de θ_{H_2O} pour l'ensemble des copolymères diblocs et triblocs MCyMBz. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère.

Généralement, toutes les surfaces des copolymères contenant du PDMS sont hydrophobes car les valeurs de θ_{H_2O} sont supérieures à 90° (Figure III-23). Le caractère hydrophobe augmente lorsque la quantité relative de PDMS dans le copolymère augmente. La valeur de θ_{H_2O} augmente d'environ 90° à 108° quand le pourcentage en masse de PDMS dans les copolymères varie de 0% (copolymères MBz) à 57% (copolymère MC3MB1). Quatre copolymères ont une valeur de θ_{H_2O} comparable, voire plus élevée, que celle de la peinture FRC silicone de référence (Intersleek® 700). Ce sont les copolymères MC3MB1, MC3MB2, MC7MB1, MC7MB3. Pour des compositions proches, les valeurs de θ_{H_2O} varient peu entre les copolymères diblocs et triblocs, sauf les copolymères à base de PDMS 1k. Ces derniers présentent des propriétés de surfaces proches des liants polymères sans PDMS que sont MB1, MB3 et MB6. Ceci démontre que la surface des films à base de PDMS 1k est composée majoritairement du deuxième bloc méthacrylique, et ce pour des teneurs en PDMS inférieure à 10%.

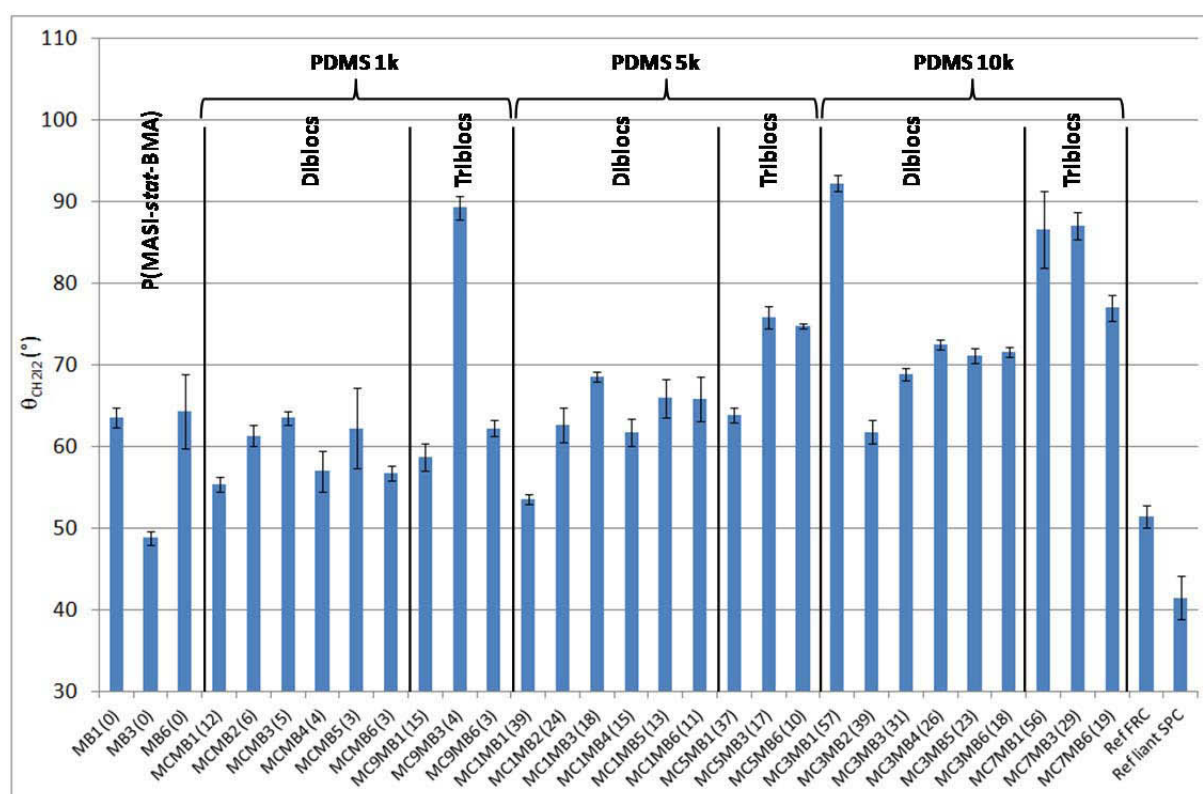


Figure III-24. Valeur de $\theta_{CH_2I_2}$ pour l'ensemble des copolymères diblocs et triblocs MCyMBz. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère.

Les valeurs de $\theta_{CH_2I_2}$ varient de 54° à 92°, avec des valeurs d'écart-type plus élevées. Ces variations plus importantes pourraient venir d'un faible rapport entre la taille de la goutte CH_2I_2 et l'échelle de l'hétérogénéité chimique et/ou de la rugosité de la surface. Nous avons tenté d'augmenter le volume de la goutte CH_2I_2 , mais en raison de la densité élevée de ce liquide, la goutte tombe de la seringue avant d'être mise en contact avec la surface. De plus, il semble que le CH_2I_2 solubilise les copolymères, surtout les copolymères de faibles masses molaires, car le film devient mat à l'endroit où la goutte de liquide a été déposée. Ceci peut être une explication aux valeurs plus élevées des écart-types obtenues avec le CH_2I_2 . Ces variations élevées influencent les valeurs calculées de l'énergie de surface des films polymères. Toutefois, il est à relever que quatre copolymères (MC3MB1, MC7MB1, MC7MB3, MC9MB3) ont une valeur de $\theta_{CH_2I_2}$ proche de 90° démontrant un caractère oléophobe de ces surfaces. Parmi ces échantillons, MC3MB1, MC7MB1, et MC7MB3 sont les copolymères les plus hydrophobes et les plus oléophobes.

Il semblerait que la rugosité de leur surface, à l'échelle macro et micro, soit à l'origine de ces propriétés de surface. Ceci est clairement observé pour les deux copolymères, MC7MB1 et MC3MB1, contenant le plus de PDMS. Particulièrement, la rugosité de surface de MC3MB1 est visible à l'œil nu (Figure III-25). C'est la raison pour laquelle les mesures de l'angle de contact à l'avancée et au retrait n'ont pu être réalisées sur cette surface. Pour l'échantillon MC7MB1, avec le même pourcentage en

PDMS, une rugosité de surface est également observée à l'aide d'un microscope optique (Figure III-25c). Cette rugosité semble prévenir d'une ségrégation des chaînes PDMS en surface.

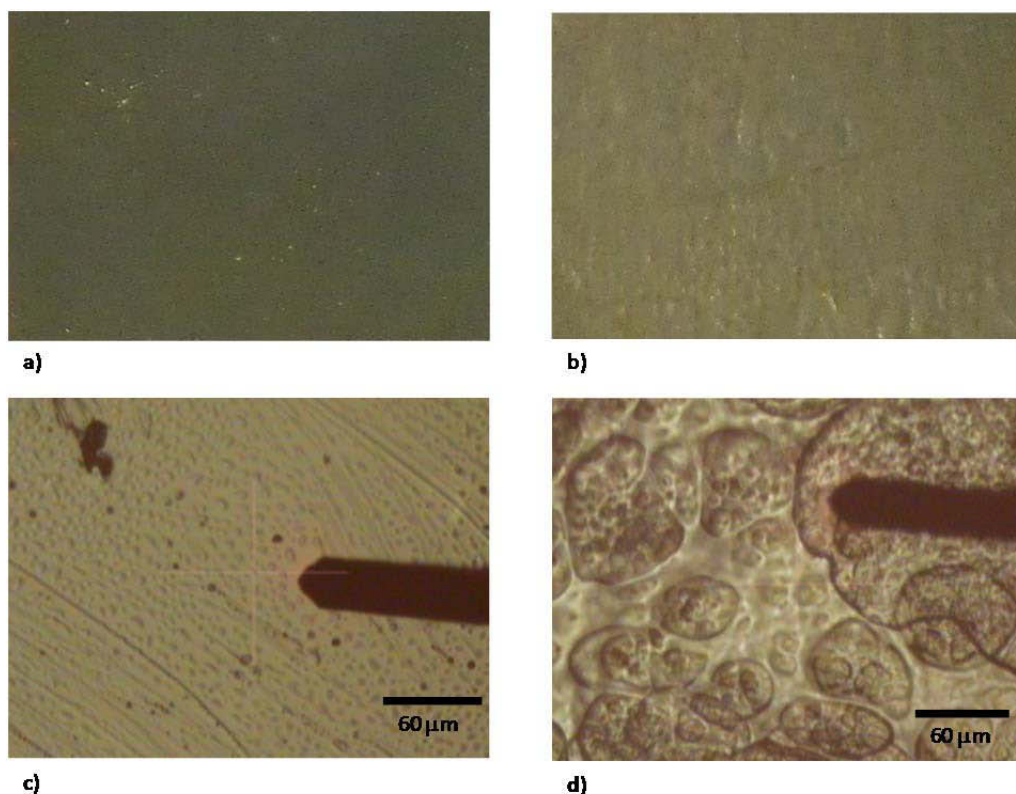


Figure III-25. Images des surfaces (a, b) prises par l'appareil photo et (c, d) par le microscope de l'AFM pour (a, c) MC7MB1 (à base de PDMS-2OH 10k) et (b, d) MC3MB1 (à base de PDMS-OH 10k).

Les quatre échantillons les plus oléophobes présentent des valeurs d'énergie libre de surface γ_s inférieures à la tension de surface critique d'un PDMS (21 mN/m)²⁷, soit 12 mJ.m^{-2} pour MC3MB1 et 15 mJ.m^{-2} pour MC7MB1, MC7MB3 et MC9MB3 (Figure III-26). D'une manière générale, la valeur de l'énergie libre de surface diminue quand le pourcentage en PDMS dans les copolymères augmente. Par exemple, la valeur de l'énergie de surface varie de 35 mJ.m^{-2} pour le bloc polyméthacrylate (MB3) à 12 mJ.m^{-2} pour le copolymère dibloc MC3MB1 ($\%_{\text{mass}} \text{PDMS} = 57\%$). De plus, Les copolymères qui contiennent la chaîne PDMS la plus longue ont une valeur de γ_s plus faible. Cette diminution de γ_s est plus marquée lorsque la masse molaire du bloc PDMS varie de 1000 g.mol^{-1} à 5000 g.mol^{-1} . Un effet de moindre intensité est observé lorsque la masse molaire du bloc PDMS varie de 5000 g.mol^{-1} à 10000 g.mol^{-1} . Pour un pourcentage en PDMS et une masse molaire du bloc PDMS similaires, les copolymères triblocs ont une valeur de γ_s plus faible que les copolymères diblocs (sauf pour MC3MB1 et MC7MB1), suggérant une orientation préférentielle des blocs PDMS en surface.

De plus, l'ensemble des copolymères à base de PDMS préparés présentent des énergies libres de surface inférieures à celle obtenue pour la peinture FRC de référence, sauf pour MC1MB1.

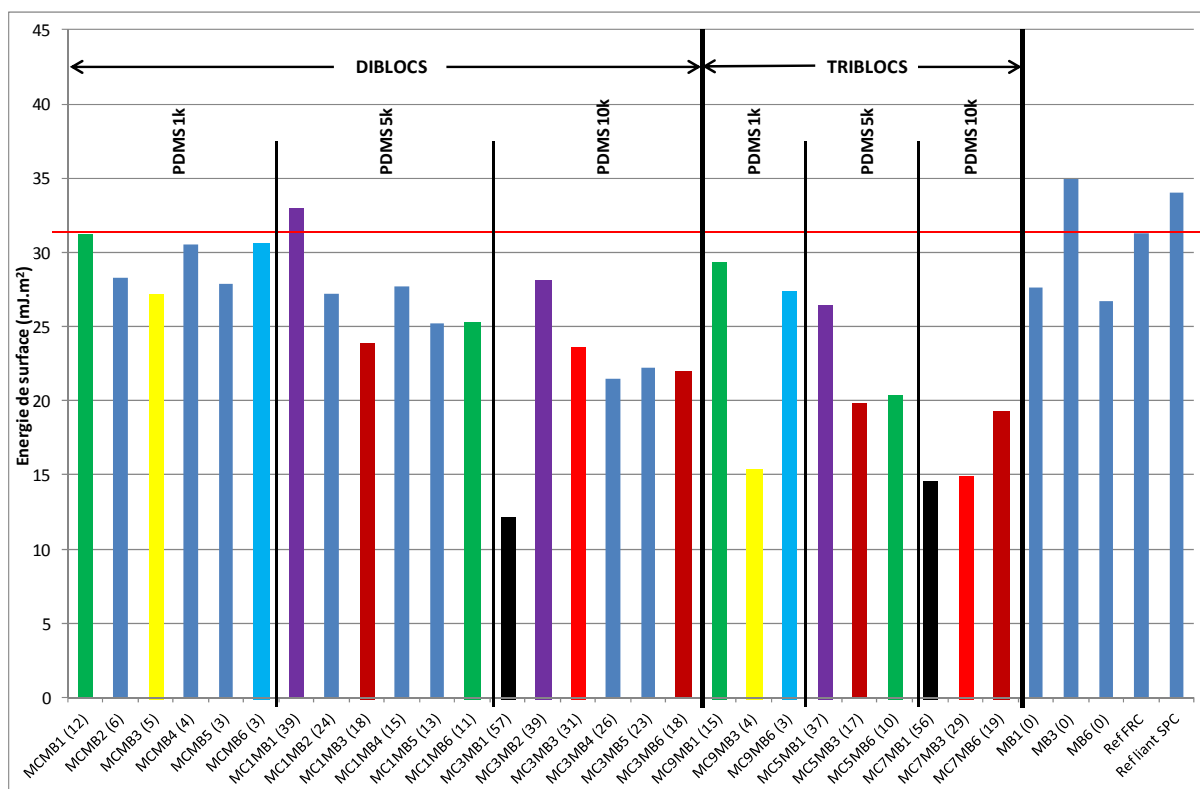


Figure III-26. Valeur de l'énergie de surface des copolymères. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. Les colonnes de couleur identique (■, ■, ■, ■, ■, ■, ■) indiquent que les copolymères contiennent un pourcentage de PDMS proche exceptées les colonnes de couleur bleu (■).

Le Tableau III-16 (annexe 3) montre que la composante principale de γ_s des copolymères à base de PDMS est la composante dispersive γ_s^D . Cela veut dire que la polarité de la surface des copolymères est faible. Généralement, plus le pourcentage de PDMS est élevé, plus la composante polaire de γ_s^P est faible. La valeur de γ_s^P varie de 0,2 (pour les copolymères MC1MB1 et MC3MB2 contenant des pourcentages de PDMS de 39%) à 4,3 pour MB1 qui ne contient pas de PDMS, voire 5,2 pour MC9MB3 à base de PDMS 1k (avec 3%_{mass} de PDMS).

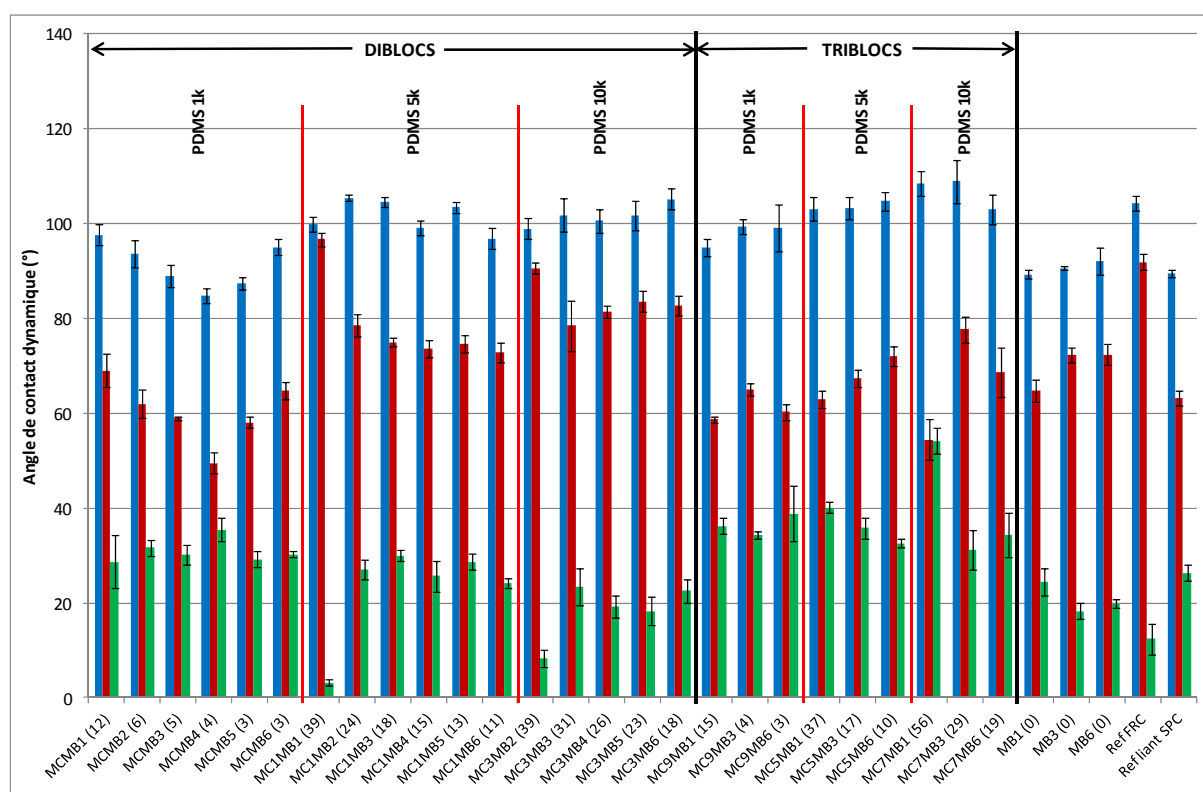


Figure III-27. Valeurs des angles de contact obtenus avec l'eau en mode dynamique θ_{adv} et θ_{rec} et valeurs de l'hystérésis $\Delta\theta$ mesurées pour les copolymères diblocs, triblocs, MBz, ainsi que pour une peinture FRC de référence et un liant SPC de référence. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représentent le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère.

Des mesures d'angles de contact à l'avancée (θ_{adv}) et au retrait (θ_{rec}) ont également été réalisées sur les séries avec (MCyMBz) et sans PMDS (MBz) (sauf MC3MB1 en raison de sa macrorugosité). Les copolymères à base de PDMS ont des valeurs de θ_{adv} comprises entre 85° et 109° et θ_{rec} comprises entre 50° et 97°, soit une hystérèse ($\Delta\theta$) comprise entre 3° et 54° (Tableau III-16 en annexe 3). Presque tous les copolymères à base de PDMS (sauf MCMB4 et MCMB5) ont les valeurs de θ_{adv} plus élevées que celles des copolymères MBz correspondants (Figure III-27). Ceci est attribué à la présence de la partie non-polaire (PDMS) sur la surface des copolymères. La Figure III-27 montre également que la plupart des copolymères à base de PDMS 5k et 10k ont des valeurs de θ_{adv} aux alentours de 100°. Ces valeurs sont comparables avec celle d'une peinture FRC silicone de référence. Cependant, les valeurs de θ_{rec} de ces copolymères sont plus faibles que celle de la peinture FRC silicone de référence (sauf MC1MB1 et MC3MB2). Par conséquent, les valeurs d'hystérèse de ces copolymères sont supérieures à celle de la peinture FRC silicone de référence. L'hystérèse des copolymères diblocs (sauf MC1MB1 et MC3MB2) sont comparables avec celle du liant SPC de référence. Les valeurs de θ_{adv} des copolymères diblocs et triblocs sont similaires alors que les valeurs de θ_{rec} des copolymères diblocs sont plus élevées que celles des copolymères triblocs. Dans la littérature, l'hystérèse est expliquée par

soit une rugosité de surface, soit une hétérogénéité chimique de la surface²⁸⁻³⁰, et soit par la capacité de réorganisation des groupes fonctionnels à la surface pendant le contact avec le liquide déposé.³¹

En AFM, la surface de MC1MB1, qui donne la valeur de $\Delta\theta$ la plus basse (3°), est très lisse par rapport à MC7MB1 possédant la valeur de $\Delta\theta$ la plus élevée de 54° (Figure III-28). L'échantillon MC7MB6 présente une rugosité et une hystérèse (34°) intermédiaires. Par contre, l'échantillon MC3MB2 présente une rugosité proche de MC7MB6 avec une valeur de $\Delta\theta$ faible (8°). Il semblerait que la surface de cet échantillon se différencie de MC7MB6 par sa plus grande stabilité en composition chimique lors de sa mise en contact avec la goutte d'eau.

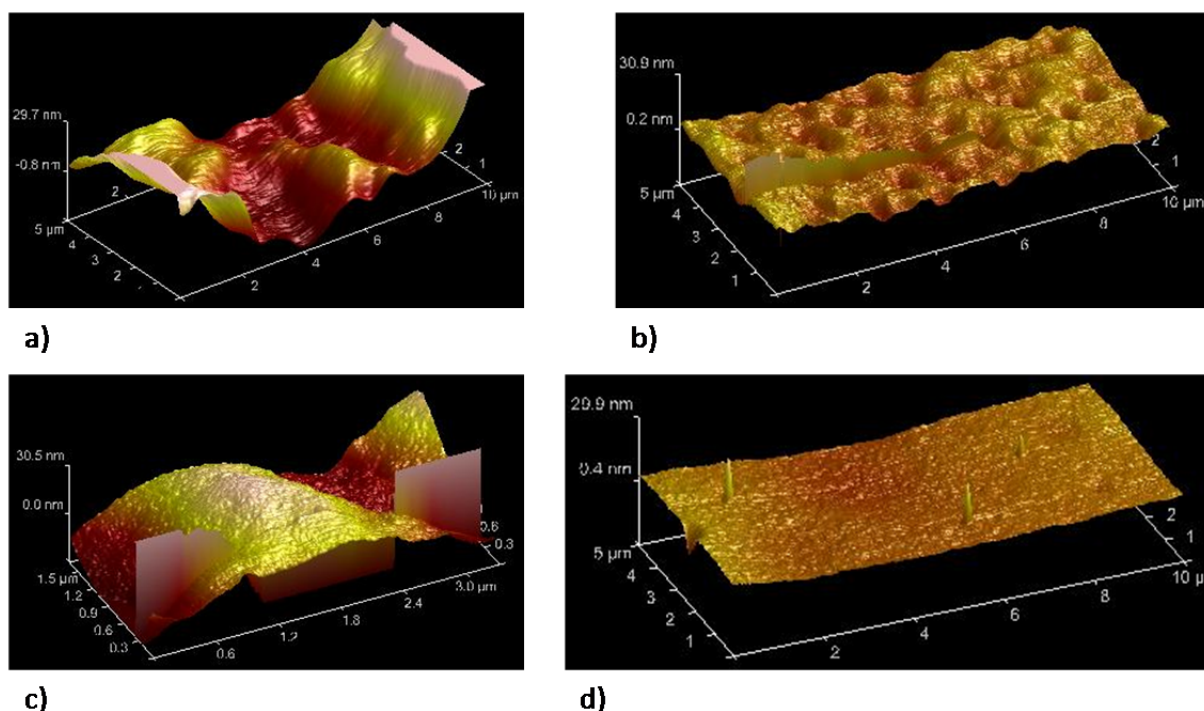


Figure III-28. Images 3D en hauteur prises par AFM des échantillons (a) MC1MB1, (b) MC7MB1, (c) MC3MB2 et (d) MC7MB6. Toutes les images 3D sont présentées en annexe 4.

Ainsi, trois paramètres semblent être à l'origine des variations de l'énergie de surface : (i) la masse molaire du bloc PDMS, (ii) l'architecture dibloc/tribloc et donc l'orientation des chaînes PDMS en surface et (iii) la macro- ou micro rugosité de la surface.

Les deux premiers paramètres sont connus pour influencer la morphologie de films polymères, basée sur une séparation de phases (ou blocs, ici) incompatibles, comme nous l'avons observé en AFM et en SAXS.

L'hystérèse a une relation avec l'efficacité anti-salissure marine pour des revêtements de type « Fouling Release »³². Une faible hystérèse est alors associée à une plus grande résistance à la reconstruction de la surface lors d'une immersion et au maintien des propriétés anti-salissures dans le temps.

7. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE PAR AFM

Le module d'élasticité des copolymères a été mesuré par indentation (chapitre V, paragraphe 3.8). Le modèle d'Hertz a été utilisé pour calculer les valeurs du module d'élasticité en surface des films polymères. Le Tableau III-15 met en évidence des valeurs de modules supérieures à 31 MPa pour l'ensemble des copolymères à base de PDMS. Cette valeur est bien plus élevée que celle obtenue pour la peinture FRC de référence commerciale de 1,5 MPa. Ce dernier se classe parmi la famille des élastomères réticulés alors que nos copolymères sont des matériaux thermoplastiques amorphes.

Les copolymères à base de PDMS ont une valeur de module élastique inférieur aux copolymères méthacryliques P(MASi-*stat*-BMA) correspondants. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la valeur de E et la teneur en PDMS ou la masse molaire des copolymères à blocs.

Les copolymères triblocs de la série MC5MBz et MC7MBz présentent des valeurs de E dix fois supérieures à celles des copolymères diblocs correspondants. Ce résultat est expliqué par une hydrolyse partielle de ces copolymères. Pour le confirmer, un mois après les premières analyses, deux produits (MB3 et MC7MB6) ont été mis en solution et appliqués sur PVC pour être analysés par AFM. Des taux d'hydrolyse de 100% et 20% pour ces deux copolymères ont été mesurés avant formation des films et des valeurs de module d'élasticité élevées ont été obtenues pour ces deux échantillons ($589 \text{ MPa} \pm 14 \text{ MPa}$ pour MB3 et $557 \text{ MPa} \pm 13 \text{ MPa}$ pour MC7MB6). Cette augmentation de E s'explique par la présence d'unités monomères acides méthacryliques formées par hydrolyse des unités esters de trialkylsilyle. En effet, le poly(acide méthacrylique) est connu pour présenter une valeur de T_g élevée ($> 200^\circ\text{C}$)³³ et donc conduire à des polymères avec un comportement mécanique dit fragile.

Tableau III-15. Valeurs des modules d'élasticité et de l'indentation de films de polymères par AFM.

Copolymère	M_n (g.mol ⁻¹) (RMN- ¹ H)	% vol _{PDMS}	Module d'élasticité E (MPa) ^a	Indentation (nm)
MC1MB1	15000	41	62 ± 5	227 ± 5
MC1MB2	24000	25	40 ± 3	315 ± 4
MC1MB3	31200	19	69 ± 3	210 ± 3
MC1MB6	48900	12	71 ± 3	214 ± 4
MC3MB1	19200	59	62 ± 6	541 ± 9
MC3MB2	27600	41	31 ± 2	415 ± 9
MC3MB3	35000	33	51 ± 2	312 ± 17
MC3MB6	57600	19	73 ± 4	207 ± 4
MC5MB1	14800	39	35 ± 10	346 ± 22
MC5MB3	34700	18	321 ± 8	65 ± 3
MC5MB6	55300	11	394 ± 4	41 ± 1
MC7MB1	21100	58	275 ± 12	63 ± 4
MC7MB3	36400	31	256 ± 20	77 ± 1
MC7MB6	55300	20	339 ± 6	48 ± 2
MB3	31100	0	83 ± 7	171 ± 3
MB6	49500	0	88 ± 7	145 ± 5
FRC ^b	-	100	1,5	-
SPC ^c	-	0	135,9	-

^a Calculé à partir du modèle de Hertz.^b Donnée non publiée du laboratoire MAPIEM obtenue pour un revêtement FRC (Intersleek®700).^c Donnée non publiée du laboratoire MAPIEM obtenue pour un revêtement SPC (Intersmooth® 360).

Ce comportement fragile est directement observé sur les courbes de force utilisées pour calculer les valeurs d'indentation obtenues pour chaque échantillon (Figure III-29). Contrairement au comportement élastique non linéaire des élastomères silicones (Figure III-29c), les copolymères à blocs préparés ont un comportement visco-élastique (Figure III-29a) alors que les copolymères à blocs hydrolysés ont un comportement se rapprochant d'un comportement fragile (Figure III-29b), sans déformation irréversible de l'échantillon sous contrainte comme le revêtement SPC de référence (Figure III-29d).

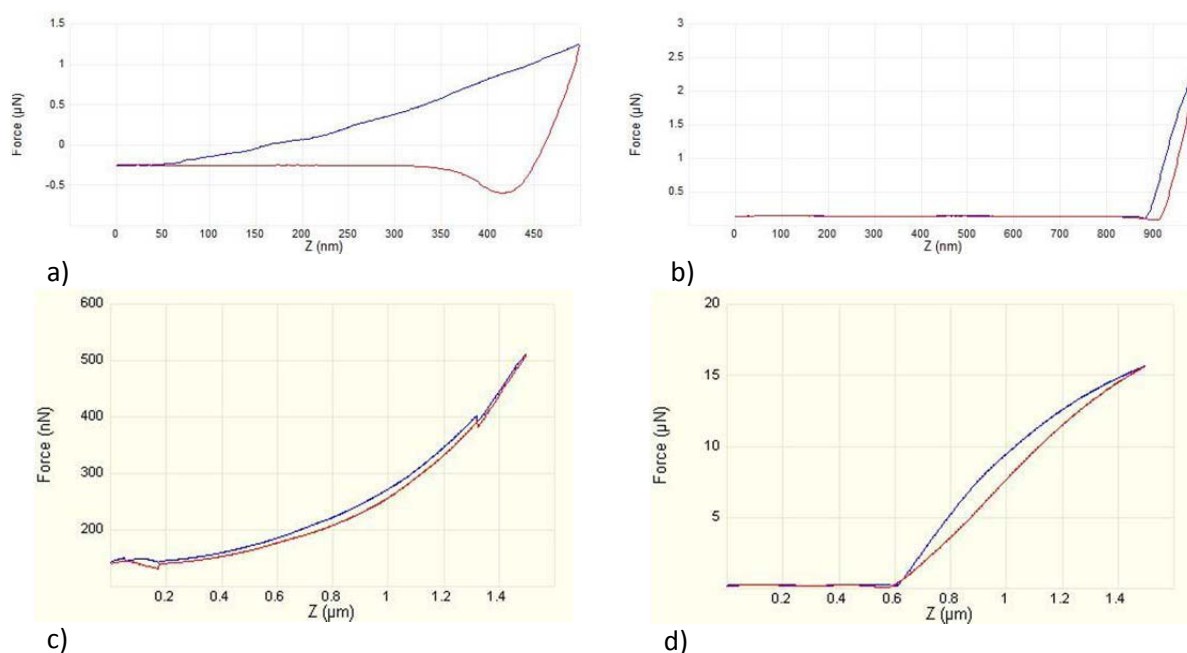


Figure III-29. Courbes de force obtenues par AFM pour (a) un copolymère dibloc à base de PDMS 10k (MC3MB2), (b) un copolymère tribloc (MC7MB3) à base de PDMS 10k et hydrolysé, (c) un revêtement FRC élastomère silicone (ref FRC, Intersleek® 700), et d) un revêtement SPC (ref SPC, Intersmooth® 360).

Ainsi, cette étude des propriétés de surface permet de définir nos copolymères à blocs comme des copolymères thermoplastiques dont le caractère visco-élastique semble dépendre de la teneur en PDMS (Figure III-30).

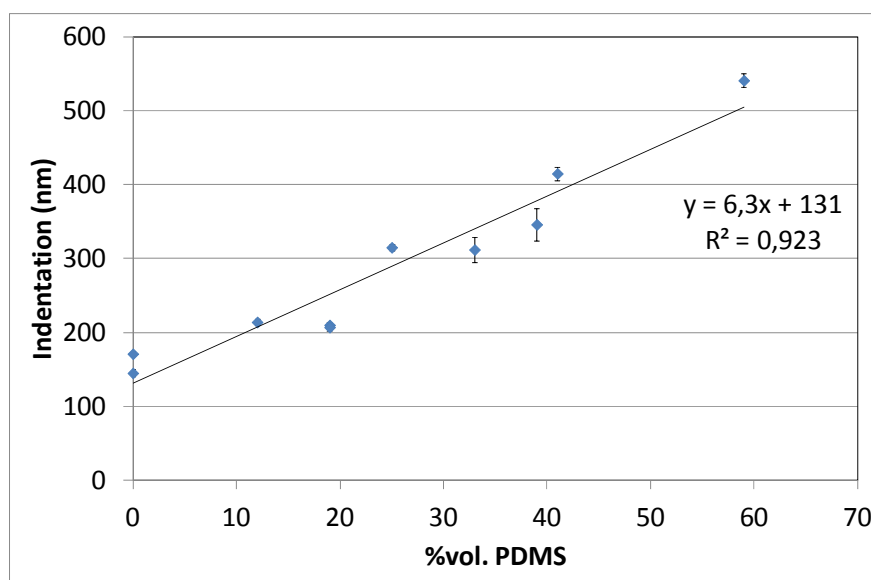


Figure III-30. Variations de l'indentation en fonction du pourcentage volumique en PDMS pour l'ensemble des copolymères à blocs non hydrolysés (MC1MBz sauf MC1MB1, MC3MBz, et MC5MB1) et des copolymères sans PDMS (MB3 et MB6). La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

8. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les polymères synthétisés au Chapitre II ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse.

Une étude en ATG a montré l'influence de la masse molaire et de la concentration du groupement hydroxyle sur la stabilité thermique des PDMS de départ. Dans la gamme de masse molaire des PDMS utilisés dans cette étude, la stabilité thermique des PDMS augmente avec la masse molaire mais diminue avec la concentration en groupements hydroxyles. Pour les copolymères à blocs, la dégradation de la partie PDMS dans les copolymères PDMS-*bloc*-PMASi à base de PDMS 5k (MC1Mx) a lieu à des températures plus faibles que celles des copolymères diblocs et triblocs PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) des séries MCyMBz ($\gamma = 1; 3; 5; 7$). Cette technique a permis également de confirmer la quantité relative des groupements trithiocarbonates dans les macro-CTAs ainsi que la composition des copolymères à base de PDMS.

Les polymères ont également été caractérisés par DSC. Pour les PDMSs de départ, plus la concentration en groupements hydroxyles est élevée, plus la valeur de la T_g est élevée. La capacité à cristalliser des PDMSs dépend de leur masse molaire et aussi de la concentration en groupements hydroxyles. Pour l'ensemble des copolymères contenant un bloc PDMS, la valeur de la T_g du bloc méthacrylique est proche de la valeur attendue, démontrant par là même une séparation de phases dans les copolymères synthétisés.

Par la suite, les propriétés de formation de film des polymères ont été étudiées. Il a notamment été montré que les valeurs de T_g des polymères influencent particulièrement l'aspect des films obtenus.

L'étude de l'organisation des blocs au sein des films polymères a été réalisée par analyses SAXS et AFM. Les copolymères diblocs à base de PDMS 10k et dont les proportions volumiques en PDMS varient entre 30 et 60 (MC3MB1, MC3MB2 et MC3MB3) se sont auto-assemblés pour conduire à une morphologie lamellaire avec des dimensions de phases de l'ordre de 20 nm à 35 nm.

Les propriétés de surface des copolymères ont été étudiées par des mesures d'angles de contact sur des films polymères. Toutes les surfaces des copolymères synthétisés sont hydrophobes. Les copolymères à blocs dont l'hydrophobie est supérieure au revêtement FRC de référence sont ceux contenant du PDMS 10k (MC3MB1, MC3MB2, MC7MB1, MC7MB3). Seuls trois copolymères à blocs (MC3MB1, MC7MB1, et MC7MB3) sont les copolymères les plus hydrophobes et les plus oléophobes. L'architecture de la chaîne polymère et la longueur de la chaîne PDMS dans les copolymères influencent l'énergie de surface des copolymères. Les copolymères qui contiennent la chaîne PDMS la plus longue ont la valeur de l'énergie libre de surface la plus faible. Une hystérèse à l'eau des

copolymères, comprise entre 3° et 54°, a été obtenue pour l'ensemble des surfaces. Ce résultat a permis de mettre en évidence qu'au cours d'une mise en contact avec de l'eau, une réorientation possible des blocs méthacryliques à la surface avait lieu dans la majorité des cas, sauf pour les échantillons MC1MB1 et MC3MB2, pour lesquels l'hystérèse est inférieure à celle du revêtement FRC de référence (12°).

Enfin, les modules d'élasticité en surface mesurés par AFM sont compris entre 40 MPa et 70 MPa pour des copolymères diblocs à base de PDMS 5k et 10k (non hydrolysés). Les courbes de force ont permis de classer ces copolymères à blocs en tant que polymères thermoplastiques et de mettre en évidence un comportement visco-élastique dépendant de la fraction volumique en PDMS. Ce comportement est distinct du comportement élastique non linéaire des revêtements FRC à base d'élastomère silicone.

Dans le chapitre IV, trois séries de copolymères à base de PDMS possédant le bloc méthacrylate de masse molaire la plus faible (série MCyMB1 dont la masse molaire du bloc méthacrylate est respectivement de 5000 et 10000 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs et diblocs), intermédiaire (série MCyMB3 dont la masse molaire du bloc méthacrylate est respectivement de 15000 et 30000 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs et diblocs) et la plus élevée (série MCyMB6 dont la masse molaire du bloc méthacrylate est respectivement de 25000 et 50000 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs et diblocs) seront sélectionnées pour être formulées. Le coefficient de diffusion, le suivi de l'évolution de l'hydrophobie, de l'énergie de surface et de l'érosion des vernis et des revêtements formulés au cours d'une immersion dans l'eau de mer artificielle seront évalués. Les vernis et les revêtements formulés seront aussi immergés dans l'eau de mer naturelle pour évaluer leur activité anti-salissure marine. De plus, les vernis et les revêtements formulés à base de la série MCyMB1 seront testés *in vitro* pour leur capacité anti-adhésion bactérienne.

9. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Bressy, C.; Ngo, V. G.; Margaillan, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 115–121.
- (2) McNeill, I. C. *Eur. Polym. J.* **1968**, *4*, 21–30.
- (3) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 755–762.
- (4) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 463–473.
- (5) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371–5374.
- (6) Manring, L. E. *Macromolecules* **1988**, *21*, 528–530.
- (7) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8087–8092.
- (8) Krause, S.; Iskandar, M.; Iqbal, M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 105–111.
- (9) Clarson, S. ; Dodgson, K.; Semlyen, J. . *Polymer* **1985**, *26*, 930–934.
- (10) Aranguren, M. I. *Polymer* **1998**, *39*, 4897–4903.
- (11) Li, W.; Huang, B. J. *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1992**, *30*, 727–732.
- (12) Lee, C. L.; Johansson, O. K.; Flaningam, O. L.; Hahn, P. *Polym. Prepr.* **1969**, *10*, 1311–1318.
- (13) Shefer, A.; Gottlieb, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4036–4042.
- (14) Parterno, J. J. Ph. D. thesis, Rensselaer Polytechnique Institute: N. Y., **1970**.
- (15) Valle-Carrandi, L. del; Alegría, A.; Colmenero, J. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2010**, *189*, 257–261.
- (16) Muppalla, R.; Jewrajka, S. K. *Polymer* **2012**, *53*, 1453–1464.
- (17) Bes, L.; Huan, K.; Khoshdel, E.; Lowe, M. J.; McConville, C. F.; Haddleton, D. M. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 5–13.
- (18) Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581.
- (19) Behera, G. C.; Saha, A.; Ramakrishnan, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7695–7701.
- (20) Salamone, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia, Twelve Volume Set*; CRC Press, **1996**.
- (21) Saringat, H. B.; Alfadol, K. I.; Khan, G. M. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2005**, *18*, 25–38.
- (22) Chu, J. H.; Rangarajan, P.; Adams, J. L.; Register, R. A. *Polymer* **1995**, *36*, 1569–1575.
- (23) Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B. *Langmuir* **1998**, *14*, 2627–2638.
- (24) Ninago, M. D.; Satti, A. J.; Ciolino, A. E.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A.; Sanz, A.; Nogales, A.; Rueda, D. R. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3119–3127.
- (25) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (26) LEJARS, M. Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT. Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC, Université du Sud Toulon Var, **2012**.
- (27) Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*; **1999**, Oxford University Press.
- (28) Shanahan, M. E. R. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 489–495.
- (29) Meglio, J.-M. D. *EPL Europhys. Lett.* **1992**, *17*, 607.
- (30) Marmur, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *50*, 121–141.

- (31) Park, J. Y.; Ahn, D.; Choi, Y. Y.; Hwang, C. M.; Takayama, S.; Lee, S. H.; Lee, S.-H. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 765–771.
- (32) Schmidt, D. L.; Brady, Robert F.; Lam, K.; Schmidt, D. C.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2830–2836.
- (33) Inai, Y.; Kato, S.-I.; Hirabayashi, T.; Yokota, K. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2341–2348.
- (34) Grassie, N.; Macfarlane, I. G. *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 875–884.
- (35) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2395–2402.

10. ANNEXES

Annexe 1. Dégradation thermique des PDMS

Sous azote ou sous air, la perte de masse de tous les PDMS étudiés apparaît pour des températures supérieures à 150°C, sauf pour le PDMS-2OH 1k. Cet oligomère montre une perte de masse de 3,9% sous azote et de 3,4% sous air pour des températures inférieures à 150°C. Cette perte de masse peut être due soit à la présence d'impuretés de faibles masses molaires dans le produit, soit à une réaction de condensation entre les groupements hydroxyles lors de l'analyse. Si la perte de masse vient de la condensation entre des groupements hydroxyles, la masse molaire du produit devrait augmenter après avoir été chauffé à 150°C. Un échantillon de PDMS-2OH 1k, chauffé à 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, et maintenu à cette température pendant 10 min, sous azote, a été analysé en TD-SEC. La Figure III-31 montre que le signal RI de ce produit se superpose au signal RI du PDMS-2OH 1k de départ. Seul un pic, situé à un temps de rétention de 19,6 min sur le signal RI du PDMS-2OH 1k de départ, disparaît sur le signal RI du produit traité thermique. Cela veut dire que la masse molaire du PDMS, avant et après traitement thermique, est similaire. La perte de masse associée aux températures inférieures à 150°C est donc attribuée à l'évaporation d'une impureté présente dans le PDMS.

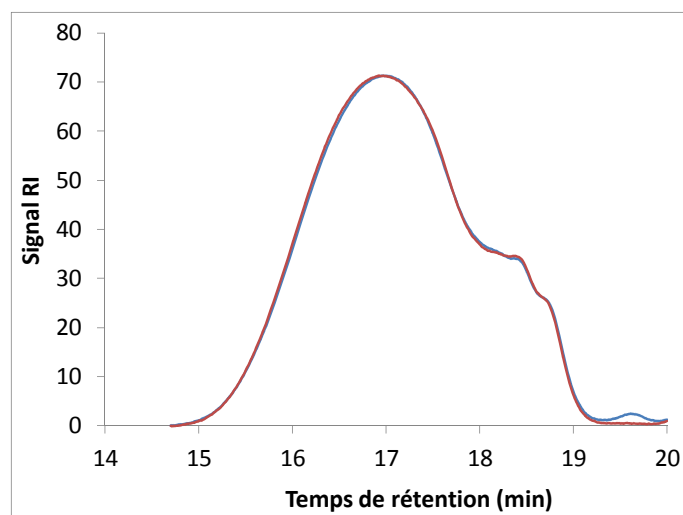


Figure III-31. Superposition du signal RI en TD-SEC du PDMS-2OH 1k (—) avant et (—) après traitement thermique à 150°C.

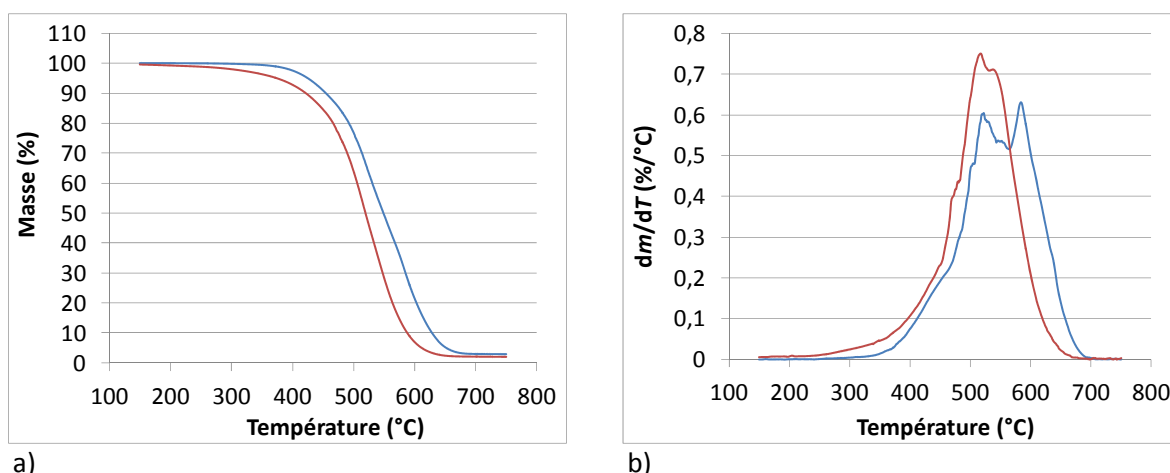


Figure III-32. Évolution (a) de la perte de masse ATG et (b) de la dérivée de la perte de masse ATG en fonction de la température (—) du PDMS-OH 10k et (—) du PDMS-2OH 10k, sous azote. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Sous azote, les PDMS se dégradent par dépolymérisation aléatoire le long de la chaîne. Cette dégradation venant des groupements hydroxyles en bout de chaîne. La contribution de ces derniers est démontrée par une stabilité thermique des PDMS-OH toujours plus élevée par rapport aux PDMS-2OH de mêmes masses molaires. La Figure III-32 montre que la dégradation du PDMS-OH 10k se situe entre 340°C et 700°C , alors que la dégradation du PDMS-2OH 10k se situe entre 250°C et 680°C . Cependant, il y a une exception pour le PDMS-2OH et le PDMS-OH de masse molaire 1k. Le PDMS-2OH 1k se décompose à une température plus élevée par rapport à celle du PDMS-OH 1k (Figure III-33). Ce phénomène peut être expliqué par l'effet non négligeable d'interactions hydrogènes dans le PDMS-2OH 1k, démontrée par l'augmentation de la T_g de ce dernier ($T_g = -114^{\circ}\text{C}$) par rapport au PDMS-OH 1k ($T_g = -123^{\circ}\text{C}$) (paragraphe 3.1). Ces interactions, de forte énergie, nécessitent une température plus élevée pour amorcer la dégradation des chaînes PDMS à partir de la fonction hydroxyle située en bout de chaîne. Par conséquent, sa stabilité thermique est supérieure au PDMS-OH 1k.

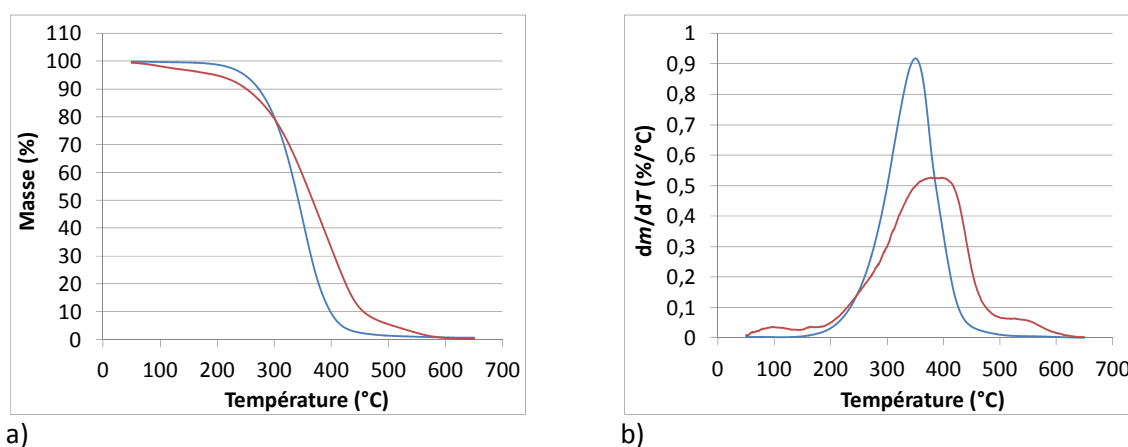
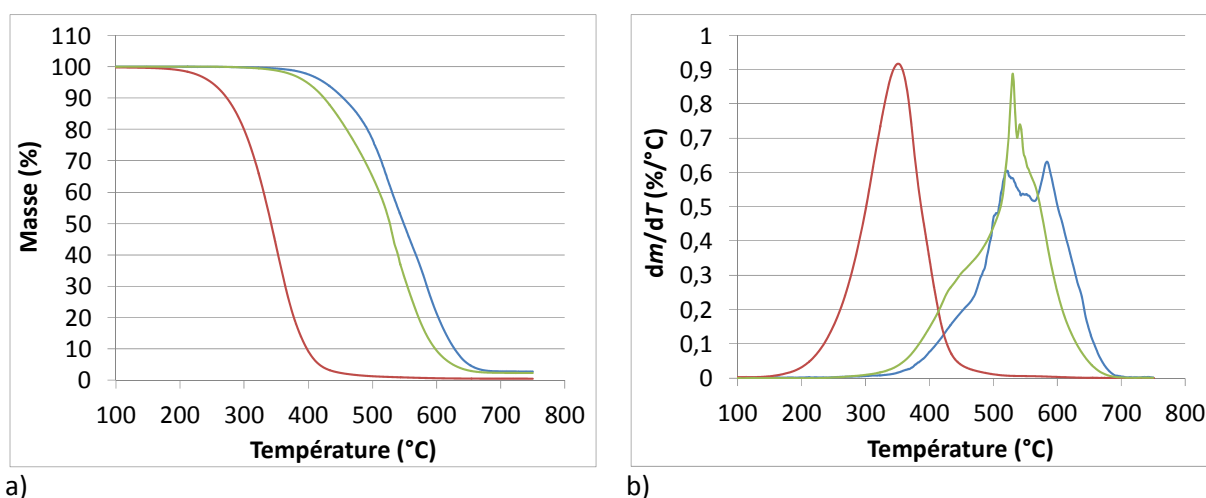


Figure III-33. Évolution (a) de la perte de masse ATG et (b) de la dérivée de la perte de masse ATG en fonction de la température (—) du PDMS-OH 1k et (—) du PDMS-2OH 1k, sous azote. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Il est également constaté que la masse molaire a une influence sur la stabilité thermique des PDMS utilisés dans cette étude. La stabilité thermique augmente avec la masse molaire des PDMS (Figure III-34). PDMS-OH 1k se dégrade entre 150°C et 500°C, alors que les PDMS-OH 5k et 10k se dégradent entre 340°C et 700°C. Ce résultat est expliqué par la diminution de la concentration en fonctions hydroxyles en bout de chaîne qui participe à la dégradation des chaînes PDMS et par la diminution de la diffusion des produits dégradés dans un milieu plus visqueux. L'influence de la masse molaire du PDMS hydroxylé sur sa stabilité thermique a été également rapportée par Grassie et Macfarlane.³⁴



a) b)
Figure III-34. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température (—) du PDMS-OH 1k, (—) du PDMS-OH 5k, et (—) du PDMS-OH 10k, sous azote. Vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹.

Les températures correspondant à 5%, 10%, 20%, 50% et 90% de dégradation augmentent avec l'augmentation de la masse molaire et avec la diminution de la concentration en groupements hydroxyles (Figure III-35).

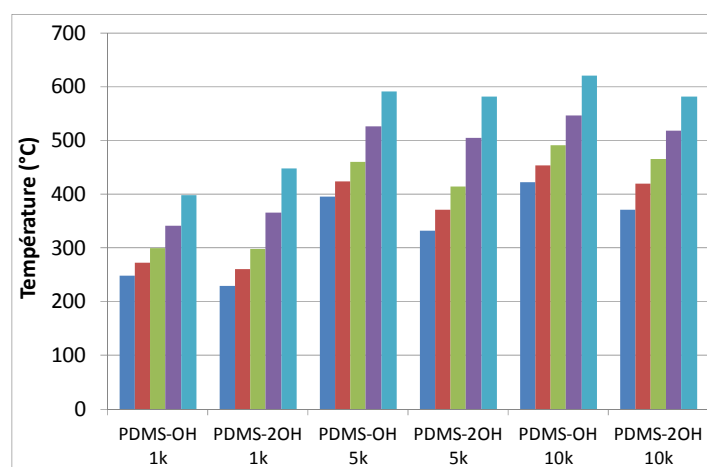


Figure III-35. Température à 5%, 10%, 20%, 50%, et 90% de dégradation des PDMS de départ, sous azote. Vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹.

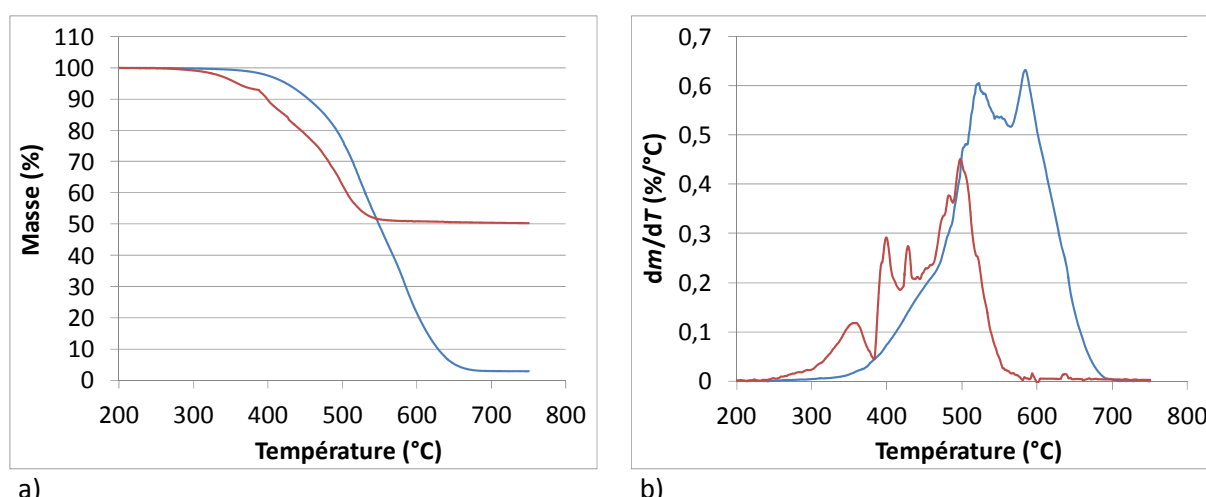


Figure III-36. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température du PDMS-OH 10k, (—) sous azote et (—) sous air. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Sous air, les PDMS sont moins stables que sous azote (Figure III-36). La présence de l'oxygène catalyse la dépolymérisation des PDMS.³⁵ Cependant, les valeurs de T90% pour PDMS-OH 1k et PDMS-2OH 1k, sous air, sont plus élevées que celles obtenues sous azote, et comparables avec les valeurs T90% des autres PDMS sous air (Figure III-35 et Figure III-37). Pour les PDMS 5k et 10k, leur comportement est similaire (Figure III-37). L'influence de la concentration en groupements hydroxyles et de la masse molaire est négligeable sur la dégradation par rapport à l'influence de l'oxygène.

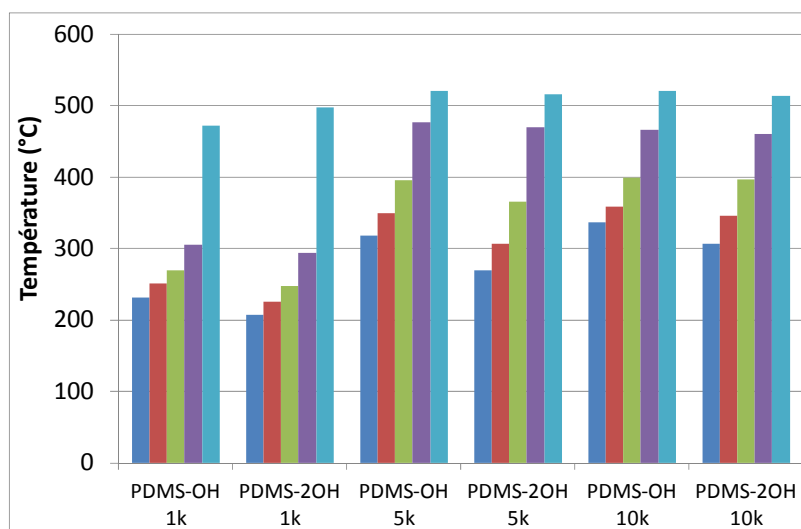
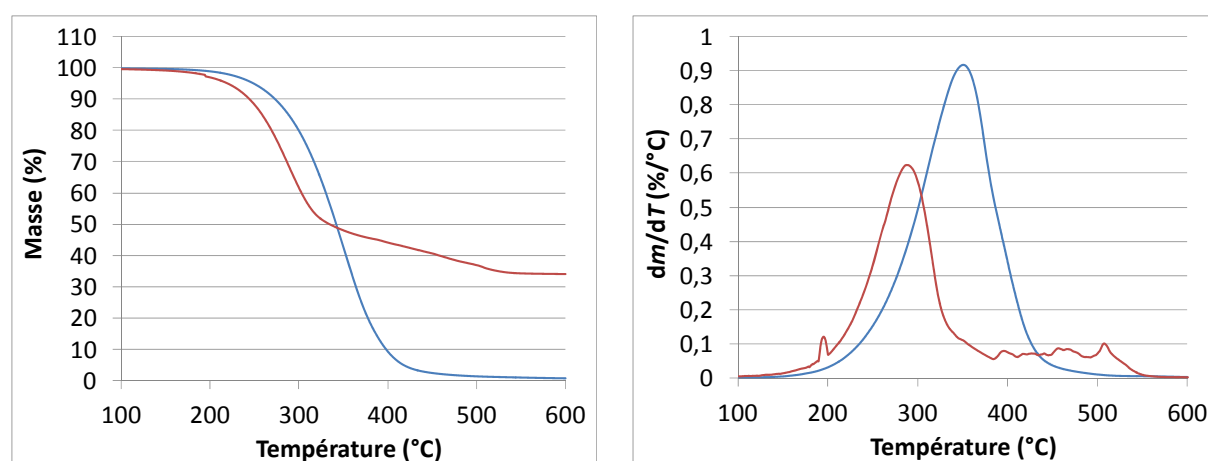


Figure III-37. Température à 5%, 10%, 20%, 50%, et 90% de dégradation des PDMS de départ, sous air. Vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

En outre, les dégradations des PDMS-OH 1k et PDMS-2OH 1k sous air présentent deux étapes (Figure III-38). Ce phénomène peut être expliqué par la formation de produits de réticulation en présence d'oxygène³⁵ qui se dégradent aux plus hautes températures, entre 380°C et 560°C.



a) b)
Figure III-38. Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température du PDMS-OH 1k, (—) sous azote et (—) sous air. Vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹.

La Figure III-38 met également en évidence que la dégradation des PDMS sous azote est totale avec une masse résiduelle proche de zéro. Par contre, Camino et al.³⁵ ont montré que le résidu obtenu lors de la dégradation sous air de PDMS est de la silice. De plus, la masse de résidu n'est généralement pas reproductible, car la silice formée par oxydation en phase gazeuse retombe aléatoirement dans le creuset ou sur la canne de pesée, alors que la silice formée par oxydation dans la phase condensée reste dans le creuset.³⁵ Dans notre cas, la masse résiduelle issue de la dégradation des PDMS sous air est considérable et n'est également pas reproductible. Par exemple, la masse résiduelle obtenue pour la dégradation du PDMS-OH 10k sous air varie entre 34% et 50% au lieu des 80% attendus.

Annexe 2. Calcul du taux d'hydrolyse des copolymères à base de P(MASi-*stat*-BMA) par RMN-¹H

L'hydrolyse des unités MASi conduit à un produit de faible masse molaire le bi(*tert*-butyldiméthylsiloxane). Le taux d'hydrolyse des copolymères à base de P(MASi-*stat*-BMA) est calculé en comparant l'intensité des protons 'd' (0,14 ppm – 0,3 ppm) et 'h' (3,91 ppm) avant et après hydrolyse (Figure III-39). L'équation Eq. III-6 est utilisée pour calculer le taux d'hydrolyse.

$$\text{Taux d'hydrolyse} = 1 - \frac{\frac{I_{3,91 \text{ ppm}}}{I_{(0,14 \text{ ppm}-0,3 \text{ ppm})}}}{\frac{I'_{3,91 \text{ ppm}}}{I'_{(0,14 \text{ ppm}-0,3 \text{ ppm})}}} \quad \text{Eq. III-6}$$

$I_{3,91 \text{ ppm}}$, $I_{(0,14 \text{ ppm}-0,3 \text{ ppm})}$, $I'_{3,91 \text{ ppm}}$, $I'_{(0,14 \text{ ppm}-0,3 \text{ ppm})}$ représentent respectivement l'intensité des protons 'h' et 'd' dans le spectre RMN-¹H du copolymère non-hydrolysé et hydrolysé.

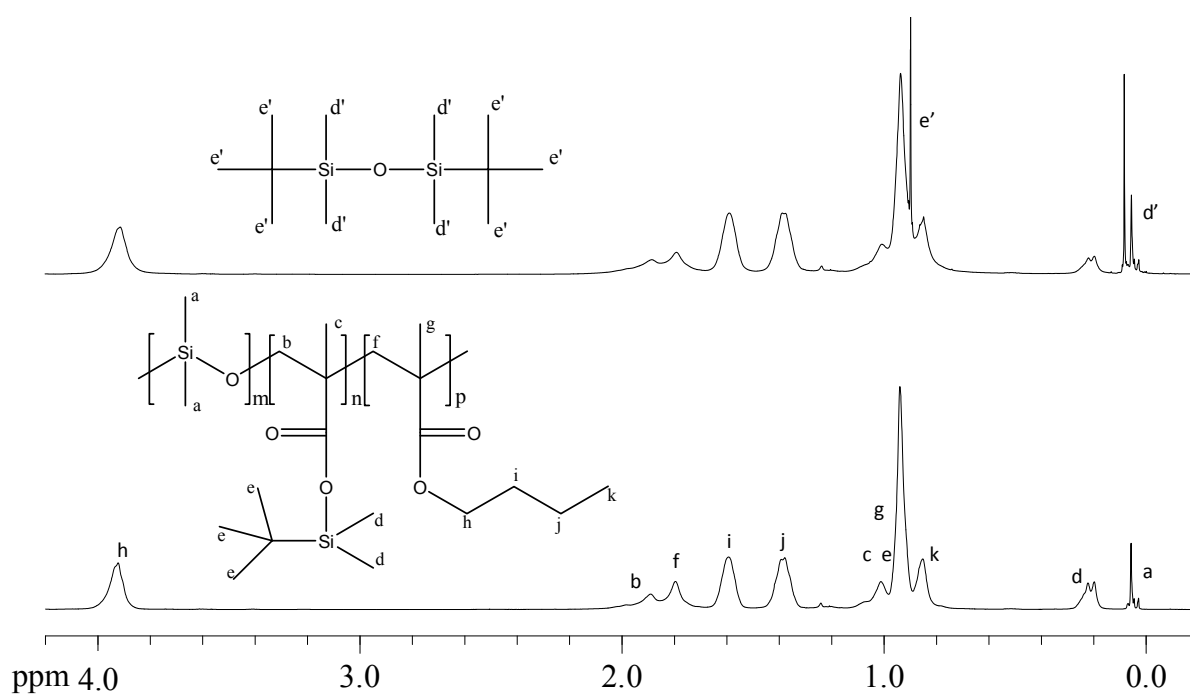


Figure III-39. Spectre RMN- ^1H du copolymère dibloc MCMB6 (à base de PDMS 1k) non-hydrolysé (en bas) et partiellement hydrolysé (en haut) dans le chloroforme deutéré ($\delta = 7,26$ ppm).

Annexe 3. Valeurs des angles de contact et de l'énergie libre de surfaces des copolymères sous forme de films.

Tableau III-16. Récapitulatif des valeurs d'angle de contact et d'énergie de surface pour les copolymères MCyMBz et MBz.

Polymère	% _{mol} (DMS/MASi/BMA)	% _{mass} (DMS/MASi/BMA)	Angle de contact (°)											Energie de surface (mJ.m ⁻²)		
			Statique				Dynamique									
			θ_{H_2O}	σ	$\theta_{CH_2I_2}$	σ	θ_{adv}	σ	θ_{rec}	σ	$\Delta\theta$	σ	γ_s	γ_s^D	γ_s^P	
MCMB1	22/11/67	12/16/72	94,5	0,3	55,4	0,90	97,6	2,2	69,0	3,5	28,6	5,6	31,2	29,9	1,3	
MCMB2	12/14/74	6/20/74	90,2	0,5	61,3	1,30	93,6	2,8	62,0	2,9	31,6	1,7	28,3	25,1	3,3	
MCMB3	10/15/75	5/21/74	90,5	0,5	63,5	0,80	88,9	2,3	58,9	0,5	30,1	2,1	27,2	23,7	3,5	
MCMB4	8/15/77	4/21/75	91,1	0,8	57,0	2,50	84,8	1,6	49,5	2,2	35,4	2,5	30,5	28,1	2,4	
MCMB5	7/16/77	3/21/75	90,4	0,6	62,2	4,90	87,3	1,3	58,1	1,2	29,2	1,6	27,9	24,5	3,3	
MCMB6	6/16/78	3/21/76	91,3	1,0	56,7	0,90	95,0	1,7	64,8	1,8	30,2	0,6	30,6	28,3	2,3	
MC1MB1	56/6/38	39/11/50	100,5	0,5	53,6	0,63	99,8	1,5	96,6	1,5	3,2	0,7	32,9	32,7	0,2	
MC1MB2	39/9/52	24/15/61	100,7	0,5	62,6	2,15	105,4	0,7	78,5	2,3	27,0	2,0	27,2	26,6	0,6	
MC1MB3	30/10/60	18/15/67	101,2	0,3	68,6	0,60	104,6	1,0	75,0	1,0	30,0	1,1	23,7	22,7	1,0	
MC1MB4	26/11/63	15/16/69	99,5	0,6	61,7	1,69	99,1	1,6	73,6	1,8	25,6	3,2	27,7	26,9	0,7	
MC1MB5	23/11/66	13/17/70	100,3	0,5	65,9	2,35	103,4	1,1	74,7	1,8	28,7	1,7	25,2	24,3	0,9	
MC1MB6	21/12/67	11/18/71	97,9	0,4	65,8	2,69	96,8	2,2	72,8	2,0	24,1	1,1	25,3	23,8	1,4	
MC3MB1 ^a	72/4/24	57/8/35	108,3	0,5	92,2	1,00	-	-	-	-	-	-	12,2	10,2	2,0	
MC3MB2	56/6/38	39/12/49	104,1	0,7	61,8	1,48	98,9	2,2	90,6	1,1	8,3	1,8	28,1	27,9	0,2	
MC3MB3	47/8/45	31/13/56	102,3	0,7	68,8	0,74	101,8	3,4	78,4	5,3	23,4	3,9	23,6	22,8	0,8	
MC3MB4	41/8/51	26/14/60	101,1	0,3	72,5	0,60	100,6	2,5	81,4	1,4	19,3	2,3	21,5	20,2	1,4	

^a La mesure de l'angle de contact dynamique ne peut pas être réalisée sur cet échantillon en raison de sa rugosité.

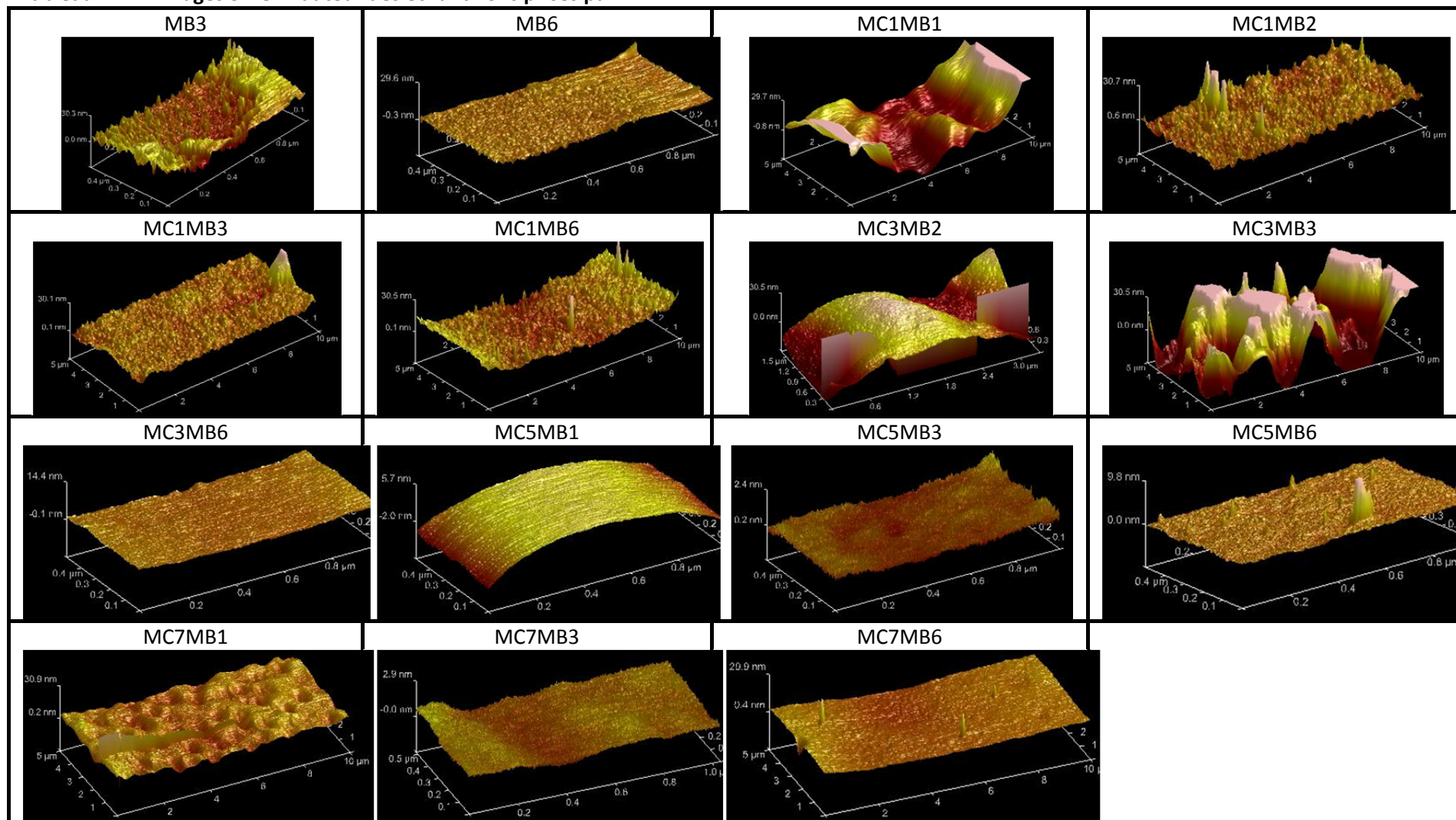
Tableau III-16 (continu). Récapitulatif des valeurs d'angle de contact et d'énergie de surface pour les copolymères MCyMBz et MBz.

Polymère	%mol (DMS/MASi/BMA)	%mass (DMS/MASi/BMA)	Angle de contact (°)										Energie de surface (mJ.m ⁻²)		
			Statique				Dynamique								
			θ_{H2O}	σ	θ_{CH2I2}	σ	θ_{adv}	σ	θ_{rec}	σ	$\Delta\theta$	σ	γ_s	γ_s^D	γ_s^P
MC3MB5	37/9/54	23/15/62	102,1	0,9	71,1	0,92	101,7	3,1	83,5	2,2	18,2	3,0	22,2	21,2	1,0
MC3MB6	31/10/59	18/16/66	101,9	1,0	71,5	0,60	105,1	2,2	82,7	2,0	22,5	2,4	22,0	20,9	1,1
MC9MB1	26/10/64	15/16/69	98,2	0,9	58,7	1,70	94,9	1,7	58,7	0,6	36,2	1,7	29,4	28,7	0,8
MC9MB3	8/13/79	4/18/78	98,2	1,1	89,2	1,40	99,3	1,5	65,0	1,3	34,3	0,8	15,4	10,2	5,2
MC9MB6	5/13/82	3/18/79	98,6	0,7	62,2	1,00	99,0	5,0	60,2	1,8	38,8	5,8	27,4	26,4	1,0
MC5MB1	55/6/39	37/12/51	101,7	0,6	63,8	0,90	103,1	2,5	63,0	1,8	40,1	1,2	26,5	26,0	0,5
MC5MB3	29/10/61	17/16/67	101,6	0,4	75,8	1,40	103,2	2,4	67,4	1,8	35,8	2,2	19,8	18,2	1,6
MC5MB6	19/12/69	10/17/73	100,4	0,8	74,8	0,30	104,7	2,0	72,1	2,1	32,6	0,9	20,4	18,5	1,9
MC7MB1	72/4/24	56/9/35	105,6	0,8	86,6	8,70	108,5	2,6	54,4	4,3	54,2	2,8	14,6	12,7	1,9
MC7MB3	45/8/47	29/13/58	103,1	1,0	87,0	1,70	108,9	4,5	77,7	2,7	31,2	4,2	14,9	12,1	2,8
MC7MB6	32/9/59	19/15/66	100,9	1,2	77,0	1,60	103,0	3,1	68,7	5,2	34,3	4,7	19,3	17,3	2,0
MB1	0/14/86	0/18/82	88,6	1,0	63,5	1,20	89,3	0,9	64,8	2,4	24,4	2,8	27,6	23,3	4,3
MB3	0/14/86	0/19/81	90,3	0,7	48,8	0,80	90,5	0,4	72,2	1,6	18,3	1,7	34,9	33,3	1,7
MB6	0/14/86	0/18/82	91,3	0,5	64,3	4,60	92,1	2,9	72,4	2,2	19,8	0,9	26,7	23,3	3,3
Ref FRC ^b			105,5	1,0	51,4	1,40	104,3	1,6	91,9	1,8	12,4	3,3	31,3	31,3	0,0
Ref liant SPC ^b			87,8	0,8	41,5	2,70	89,5	0,8	63,2	1,6	26,3	1,7	34,0	32,4	1,5

^b Données extraites de la thèse de Marlène Lejars²⁶

Annexe 4. Analyse topographique des échantillons par AFM

Tableau III-17. Images 3D en hauteur des échantillons prises par AFM



Chapitre IV

PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DE VERNIS ET REVÊTEMENTS FORMULÉS À BASE DE COPOLYMÈRES À BLOCS

1. INTRODUCTION	203
2. FORMULATION DE PEINTURES ANTI-SALISSURES MARINES	203
2.1. Composition de la peinture.....	203
2.1. Application des peintures	204
2.2. Apparence des revêtements	205
3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES VERNIS ET DES REVÊTEMENTS FORMULÉS AU COURS D'UNE IMMERSION EN EAU DE MER ARTIFICIELLE	205
3.1. Hydrophobie et énergie de surface avant immersion	206
3.2. Variation de l'hydrophobie de surface au cours de l'immersion	210
3.3. Variation de l'énergie libre de surface au cours de l'immersion	223
3.4. Mesure de prise en eau des vernis et revêtements.....	225
3.5. Évolution des propriétés d'érosion en immersion statique en eau de mer artificielle	233
4. PROPRIÉTÉ ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE <i>IN VITRO</i>	238
4.1. Test d'anti-adhésion bactérienne	238
4.2. Activité anti-adhésion bactérienne des vernis et revêtements formulés.....	240
5. ÉVOLUTION DES ACTIVITÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS EN IMMERSION STATIQUE <i>IN SITU</i>	244
5.1. Propriétés d'érosion des revêtements au cours de l'immersion <i>in situ</i>	244
5.2. Propriété « fouling release » des revêtements au cours de l'immersion <i>in situ</i>	245
5.3. Efficacité anti-salissure marine	248
6. CONCLUSIONS	258
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	260

8. ANNEXES.....	262
-----------------	-----

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur l'étude de l'évolution des propriétés des liants copolymères synthétisés au chapitre II et des peintures formulées à base de ces copolymères en immersion dans l'eau de mer artificielle ou en immersion *in situ* en Mer Méditerranée.

La première partie aborde la formulation de peintures, leur application et l'apparence des revêtements obtenus. Les copolymères MBz, MCyMBz ($z = 1; 3; 6$), sauf MCMB1 et MC9MB1, ont été choisis pour être formulés. Deux types de formulations ont été préparés : l'un ne contenant aucun biocide et l'autre contenant de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et du Sea-NineTM211N comme biocides.

La deuxième partie porte sur la caractérisation des revêtements avant et après immersion dans de l'eau de mer artificielle. Le caractère hydrophobe et la détermination de l'énergie libre de surface des revêtements préparés ont été évalués par des mesures de mouillabilité. L'évolution des angles de contact, statique et dynamique, au cours du temps a été enregistrée. Un suivi d'absorption d'eau a été réalisé pour estimer d'une part le coefficient apparent de diffusion de l'eau dans ces revêtements hybrides, et d'autre part, leur masse à saturation. La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude *in vitro* de l'adhésion de bactéries marines sur la surface des revêtements à base des copolymères MCyMB1 (sauf MCMB1 et MC9MB1). Les tests ont été réalisés sur deux bactéries marines, TC8 et TC11. De plus, l'efficacité anti-salissure marine des revêtements a été évaluée *in situ*, au cours d'une immersion dans la Rade de Toulon, avec un suivi du développement des macrosalissures. Enfin, une analyse en composantes principales a été réalisée pour mettre en évidence toute corrélation entre les propriétés physico-chimiques et l'efficacité anti-salissure marine.

2. FORMULATION DE PEINTURES ANTI-SALISSURES MARINES

2.1. Composition de la peinture

Dans cette étude, deux types de peintures ont été préparés (Tableau IV-1). La différence repose sur la quantité des charges et des biocides incorporés. Les formulations avec biocides contiennent environ 20% de Cu_2O et 2% de Sea-NineTM211N. Cette quantité relative des biocides est plus faible que la quantité relative de biocides utilisée dans la peinture SPC commerciale de référence l'Intersmooth® 360 (pyrithione de zinc entre 2,5% et 10%, Cu_2O entre 25% et 50%). De plus, pour étudier l'effet des charges minérales telles que le talc, TiO_2 , CaCO_3 et ZnO sur les performances des revêtements, des vernis contenant uniquement le copolymère ont également été préparés. Le protocole de formulation est détaillé dans le chapitre V, paragraphe 2.1.

Les travaux de Bressy et Margaillan¹ sur l'utilisation de copolymères à base de méthacrylates de tri-alkylsilyle et de MMA pour des peintures de type SPC ont montré que la proportion en unités monomères silylés hydrolysables et la masse molaire des chaînes polymères sont des paramètres clés influençant la vitesse d'érosion. Ainsi, trois séries de copolymères synthétisés de masses molaires, de proportions en unités monomères silylés, et de longueur de chaîne PDMS différentes ont été choisies comme liants. Ce sont les séries MCyMB1 (sauf MCMB1 et MC9MB1), MCyMB3 et MCyMB6. De plus, les copolymères statistiques MB1, MB3 et MB6 ont été également utilisés en tant que liants.

2.1. Application des peintures

Les peintures sont appliquées sur des plaques de PVC sablées de dimensions 100 mm x 100 mm (2 plaques par formulation) pour les immersions *in situ* et de dimensions 25 mm x 40 mm pour les mesures de perte de masse et d'angle de contact en immersion dans l'eau de mer artificielle. Pour l'immersion *in situ* des vernis, les plaques sont de dimensions 50 mm x 50 mm. Les peintures sont appliquées à l'aide d'une tige filetée (Bar-coater) de 200 µm afin d'obtenir des films secs ou revêtements d'une épaisseur d'environ 100 µm. Une peinture SPC de référence, l'Intersmooth® 360, a également été appliquée. Le verso et le bord des plaques, qui vont être immergées *in situ*, ont été recouverts d'une couche d'Intersmooth® 360 pour prévenir la colonisation des salissures marines à partir de ces zones.

Tableau IV-1. Compositions des formulations préparées

Ingrédients	Composition sans biocide (%)	Composition avec biocides (%)
Liant polymère	19	17
Oxyde de titane (TiO ₂)	5	5
Talc	13	6,33
Carbonate de calcium (CaCO ₃)	13	6,33
Oxyde de Zinc (ZnO)	13	6,33
Cu ₂ O	-	20
Sea-Nine™ 211N	-	2
Agent dispersant	0,5	0,5
Agent épaississant	0,5	0,5
Toluène	36	36
Total	100	100
Extrait sec (%)	63	63
CPV (%) ^a	41,7	41,7
CPVC (%) ^b	51,4	51,4

^a Concentration pigmentaire volumique.

^b Concentration pigmentaire volumique critique.

Il est constaté que les peintures ont une mauvaise stabilité lors du stockage en pot. Elles se gélifient après 15 jours de stockage. Sachant qu'aucun agent desséchant n'a été utilisé dans les formulations, cette gélification est probablement due à la formation d'interactions à partir des groupements COO^- formés par l'hydrolyse des unités MASi avec l'humidité introduite par les autres composants de la peinture.² Les peintures ont donc été généralement appliquées directement après l'étape de formulation.

2.2. Apparence des revêtements

Les photographies des revêtements avant immersion sont présentées dans les Tableau IV-8 et Tableau IV-9 en annexe.1. Certains revêtements présentent des traces de bar-coater si les solutions ont été appliquées avec une viscosité trop importante. Par contre, si la viscosité de la peinture est trop faible, une décantation des charges a été observée sur certains revêtements. La plupart des revêtements formulés sont rugueux révélant une mauvaise dispersion des biocides et des charges. Un exemple est donné dans le Tableau IV-2. De plus, les revêtements formulés à base de biocides sont plus mous que les revêtements sans biocides. Le Sea-NineTM211N pourrait jouer le rôle de plastifiant.

Tableau IV-2. Rugosité des vernis et des revêtements formulés à base du copolymère tribloc MC5MB1.

Echantillon	Rz (μm)	Ra (μm)
MC5MB1 vernis	$0,9 \pm 0,4$	$0,08 \pm 0,02$
MC5MB1 sans biocide	$10,7 \pm 1,9$	$1,95 \pm 0,40$
MC5MB1 avec biocides	$5,4 \pm 1,4$	$0,90 \pm 0,30$

3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES VERNIS ET DES REVÊTEMENTS FORMULÉS AU COURS D'UNE IMMERSION EN EAU DE MER ARTIFICIELLE

L'évolution des propriétés de surface des revêtements au cours de leur immersion statique en eau de mer artificielle a été évaluée par des mesures d'angles de contact statique et dynamique avec de l'eau désionisée, à différents temps d'immersion. En raison de la rugosité des revêtements formulés, les mesures des angles de contact dynamiques n'ont pas pu être réalisées sur ces revêtements. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre V, paragraphe 3.6.

3.1. Hydrophobie et énergie de surface avant immersion

Avant d'immerger les échantillons dans l'eau de mer artificielle, l'angle de contact à l'eau θ_{H_2O} et l'énergie libre de surface γ_s des revêtements formulés ont été mesurés. Le modèle d'Owens-Wendt³ a été utilisé pour calculer γ_s . Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-11 en annexe 3.

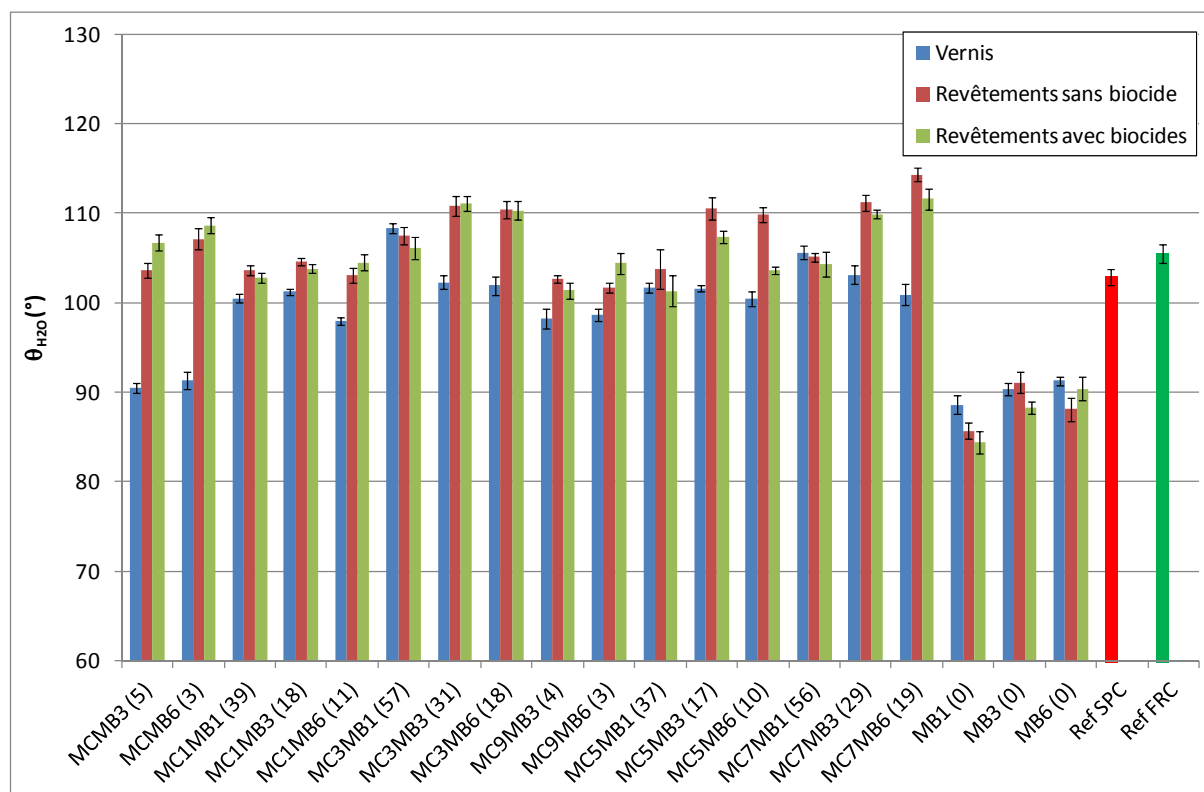


Figure IV-1. Angle de contact de l'eau (θ_{H_2O}) obtenu pour les vernis et les revêtements formulés avec et sans biocides. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représentent le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. Le revêtement FRC de référence (Ref FRC) est l'Intersleek® 700⁴. La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

Les revêtements formulés à base de liants contenant du PDMS sont plus hydrophobes que ceux formulés à base de MB1, MB3 et MB6 (sans PDMS), avec des valeurs de θ_{H_2O} allant de 101° à 114° (Figure IV-1). Ces valeurs sont supérieures à celles des vernis correspondants (de 90° à 108°). La rugosité des surfaces des revêtements formulés est peut-être à l'origine de cette augmentation de l'angle de contact. Les revêtements formulés à base de MB1, MB3 et MB6 ont des valeurs de θ_{H_2O} comparables à celles des vernis correspondants. La différence de θ_{H_2O} entre les revêtements formulés sans biocides et avec biocides à base de ces copolymères sans PDMS n'est pas significative. En comparaison avec les revêtements SPC et FRC de référence, les revêtements formulés à partir des copolymères contenant du PDMS ont une valeur de θ_{H_2O} comparable, voire plus élevée.

Si nous nous intéressons aux variations de θ_{H_2O} en fonction du taux de PDMS, nous observons une meilleure corrélation pour la série des copolymères diblocs et triblocs MCyMB1 (MB1 compris)

sous forme de vernis et de revêtements formulés (Figure IV-2). Pour les séries de copolymères MCyMB3 et MCyMB6, l'ajout des charges et des biocides conduit à de mauvaises corrélations ($r^2 < 0.7$). Ainsi, aucune corrélation entre θ_{H_2O} et le taux de PDMS n'est obtenue en prenant en compte l'ensemble des vernis et revêtements formulés.

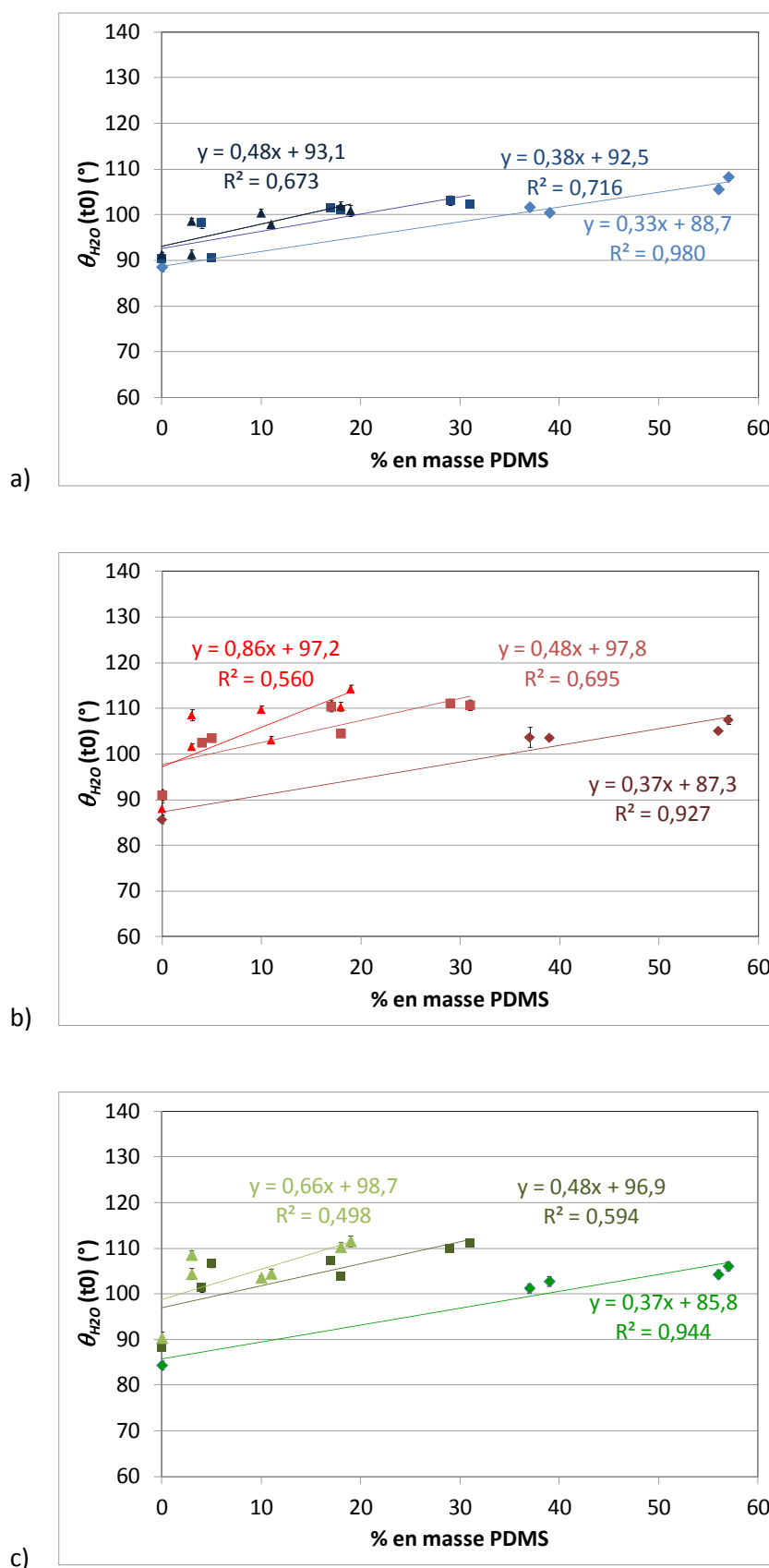


Figure IV-2. Evolution de θ_{H_2O} en fonction du pourcentage massique de PDMS pour les séries MCyMBz avec $z = 1$ (losange), $z = 3$ (carré) et $z = 6$ (triangle). (a) sous forme de vernis (couleur bleu), (b) sous forme de revêtements formulés sans biocides (couleur rouge), (c) sous forme de revêtements formulés avec biocides (couleur verte). La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

Le caractère oléophobe des revêtements à base de PDMS est mis en évidence par des valeurs d'angle de contact avec le diiodométhane ($\theta_{CH_2I_2}$) supérieures à 60° (Figure IV-3). En comparaison avec les revêtements FRC et SPC de référence, les revêtements formulés à partir des copolymères contenant du PDMS ont une valeur de $\theta_{CH_2I_2}$ comparable, voire plus élevée, pouvant atteindre 80° pour la série MC7MBz.

Quelques revêtements formulés (MC3MB1, MC9MB3, MC7MB3, MB1 et MB6) montrent une diminution significative et importante de $\theta_{CH_2I_2}$ par rapport aux vernis. Toutefois, pour la plupart des revêtements formulés à base de PDMS, le caractère oléophobe augmente avec la présence des charges et pigments. MC3MB1, MC9MB3 et MC7MB3 sont au départ les polymères présentant une oléophobie de surface la plus élevée provenant d'une rugosité plus élevée due à une probable ségrégation des chaînes PDMS en surface, comme postulé dans le chapitre III.

L'ajout des charges et pigments semblent avoir éliminé cette différence notée sur les vernis pour obtenir un caractère oléophobe similaire pour l'ensemble des revêtements formulés. Une distinction est faite entre les revêtements formulés avec et sans PDMS. Le bloc PDMS des copolymères a un effet sur la chimie des surfaces, les rendant plus hydrophobes et plus oléophobes.

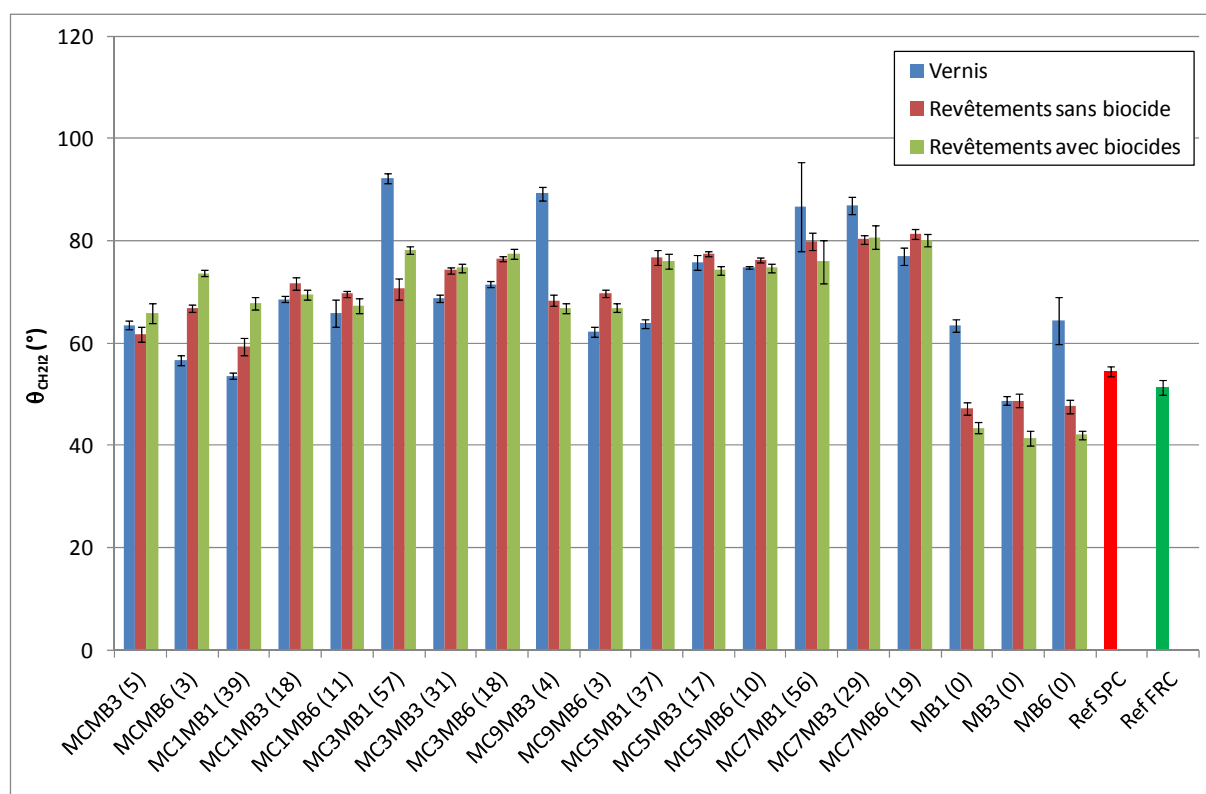


Figure IV-3. Angle de contact du CH_2I_2 ($\theta_{CH_2I_2}$) obtenu pour les vernis et les revêtements formulés avec et sans biocides. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représentent le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. Le revêtement FRC de référence (Ref FRC) est l'Intersleek® 700⁴. La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

Tous les revêtements issus des peintures formulées à base de copolymères contenant du PDMS présentent des valeurs de γ_s comprises entre 18,5 mJ.m^{-2} et 29,6 mJ.m^{-2} , alors que la valeur de γ_s du revêtement SPC de référence est de 33 mJ.m^{-2} . Ces valeurs de γ_s sont également inférieures à celle du revêtement FRC de référence, qui se situe autour de 31 mJ.m^{-2} . Par contre, les revêtements formulés à base de polymères sans PDMS (MB1, MB3, et MB6) ont des valeurs de γ_s plus élevées comprises entre 35 mJ.m^{-2} et 39 mJ.m^{-2} (Figure IV-4).

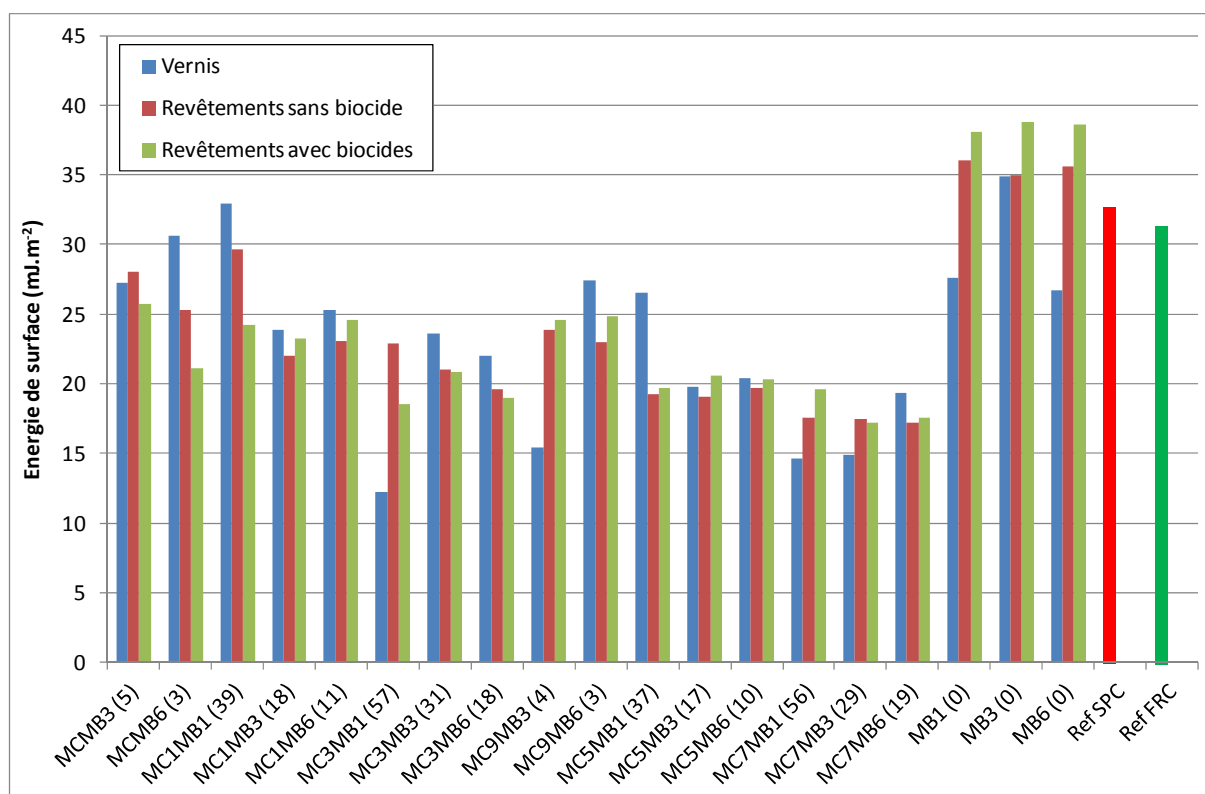


Figure IV-4. Énergie libre de surface totale (γ_s , mJ.m^{-2}) des vernis et revêtements formulés avec et sans biocides. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. Le revêtement FRC de référence (Ref FRC) est l'Intersleek® 700 ⁴.

3.2. Variation de l'hydrophobie de surface au cours de l'immersion

Les différents échantillons ont été immergés dans l'eau de mer artificielle et l'angle de contact à l'eau et l'énergie de surface des revêtements formulés ont été mesurés. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-12 en annexe 3. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les résultats obtenus pour les angles de contact, statique et dynamique, mesurés par dépôt de gouttes d'eau uniquement. Les données de la peinture de référence SPC sont issues des travaux de thèse de Marlène Lejars ⁴. Pour rappel, la peinture SPC choisie comme référence (Intersmooth® 360) est composée d'un liant polymère à base d'unités « acrylate de cuivre », hydrolysables en eau de mer dont les proportions molaires sont non fournies.

3.2.1. Vernis et revêtements formulés à base copolymères P(MASi-stat-BMA) (série MBz)

3.2.1.1. Angle de contact statique

La valeur de θ_{H_2O} initiale de ces copolymères est d'environ 90° . Après 1 ou 2 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle, θ_{H_2O} atteint une valeur minimale d'environ 84° (Figure IV-5a). Dans notre cas, l'hydrolyse des unités MASi en groupements hydrophiles COO^- semble être la cause de cette diminution de θ_{H_2O} en surface. Cependant, comme la quantité relative du MASi dans ces copolymères est faible (14% en mole), peu de groupements COO^- se forment. Par conséquent, la variation de la valeur de θ_{H_2O} des copolymères en immersion n'est pas importante. L'introduction des pigments et des charges lors de la formulation ne modifie pas significativement la valeur de θ_{H_2O} initiale des revêtements, mais diminue les valeurs minimales de θ_{H_2O} au cours de l'immersion (Figure IV-5b, c). Ces valeurs sont aux alentours de 69° pour les revêtements formulés sans biocide et de 65° pour les revêtements formulés avec biocides. La diminution des valeurs minimales de θ_{H_2O} est attribuée à la présence des composés hydrophiles tels que CaCO_3 et Cu_2O dans les revêtements. Cette augmentation du caractère hydrophile de la surface est également observée pour la référence SPC. La valeur de θ_{H_2O} initiale du revêtement SPC de référence est de 105° . Elle diminue rapidement après quelques jours d'immersion et se maintient à la valeur de 75° .

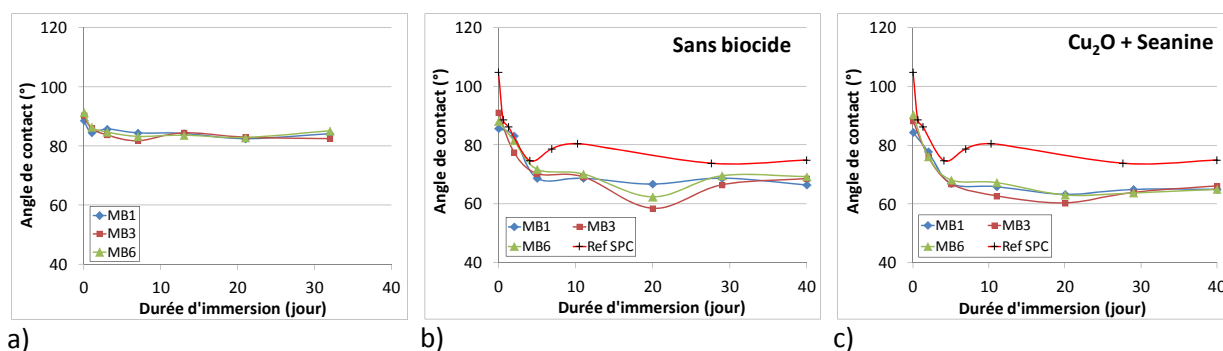


Figure IV-5. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères statistiques P(MASi-stat-BMA) sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

3.2.1.2. Angle de contact dynamique

Les valeurs des angles de contact obtenues avec l'eau à l'avancée (θ_{adv}) suivent la même évolution que les valeurs d'angles de contact statiques observées précédemment : une diminution légère dès immersion puis une stabilisation aux valeurs proches de 80° (Figure IV-6a). Par contre, les

valeurs des angles de contact obtenues avec l'eau au retrait (θ_{rec}) diminuent rapidement avec des valeurs initiales proches de 70° allant jusqu'à des valeurs inférieures à 20° après 7 jours d'immersion. Ces dernières valeurs sont maintenues ensuite jusqu'à la fin du test (Figure IV-6b). La forte diminution de θ_{rec} démontre l'augmentation du caractère hydrophile de la surface avec le temps d'immersion. La diminution légère de θ_{adv} et forte de θ_{rec} conduit à une augmentation de l'hystérèse dans les 7 premiers jours. La valeur maximale de l'hystérèse obtenue pour les copolymères MBz est aux alentours de 70° (Figure IV-6c).

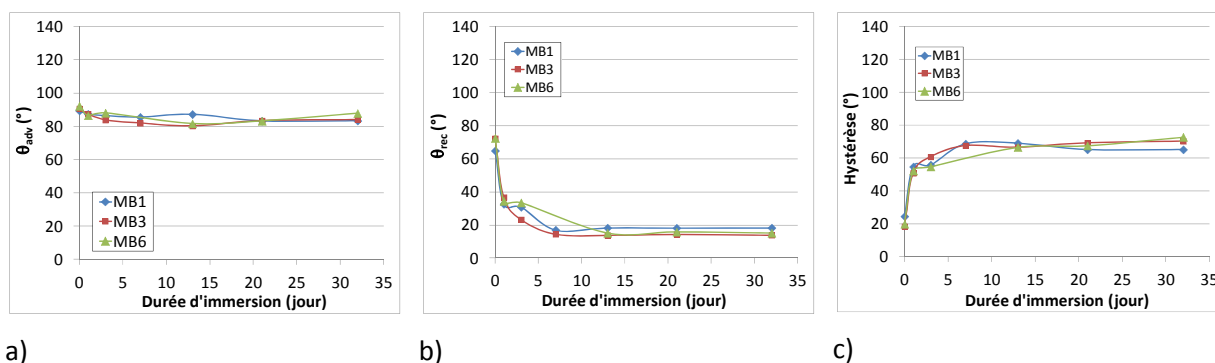


Figure IV-6. Évolution de l'angle de contact de l'eau (a) à l'avancée, (b) au retrait et (c) de l'hystérèse au cours de l'immersion en eau de mer artificielle, des revêtements à base de copolymères P(MASi-stat-BMA).

3.2.2. Vernis et revêtements formulés à base de copolymères diblocs

3.2.2.1. Angle de contact statique

La Figure IV-7a montre l'évolution des angles de contact statiques des copolymères diblocs à base de PDMS 1k en immersion dans l'eau de mer artificielle. La valeur de θ_{H_2O} initiale des vernis est comparable à celle des copolymères MBz. Ceci est cohérent car le pourcentage en masse de PDMS dans ces copolymères est faible, de 3% pour le MCMB6 à 12% pour le MCMB1. Les angles de contact des vernis ne varient pas beaucoup pendant les dix premiers jours d'immersion, sauf l'angle de contact du MCMB1 qui augmente pendant cette période. Après 10 jours d'immersion, la diminution de θ_{H_2O} est observée pour tous les copolymères. De même que pour les copolymères MBz sans PDMS, la diminution de θ_{H_2O} est attribuée à l'hydrolyse des unités MASi, qui conduit à la formation des groupements hydrophiles COO^- à la surface. La migration des blocs moins hydrophobes de type méthacrylate à l'interface polymère - eau au cours d'immersion est peut-être une autre explication.⁵ L'augmentation de la valeur de θ_{H_2O} du copolymère MCMB1 peut s'expliquer par la migration du bloc PDMS vers la surface au cours du séchage (avant la mesure de l'angle) pour minimiser la tension de

surface. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature.^{6,7} Après 10 jours, la valeur de θ_{H_2O} diminue un peu car la quantité de PDMS à la surface ne semble pas suffisante pour protéger les groupements hydrophiles COO^- dont la quantité augmente de plus en plus avec le temps. Les autres copolymères de cette série n'ont pas le même comportement que MCMB1 car la mobilité du bloc poly(méthacrylate) dans ces copolymères diminue (démonstré par les hautes T_g s dans le chapitre III). La diminution de la mobilité du bloc poly(méthacrylate) empêche la migration des blocs PDMS vers la surface. Il semble que les angles de contact des copolymères deviennent stables après 30 jours d'immersion. Les dernières valeurs de θ_{H_2O} sont supérieures à 80° . Pour les revêtements formulés, les valeurs de θ_{H_2O} initiales et finales sont comparables à celle du revêtement SPC de référence, mais elles diminuent plus lentement que le revêtement SPC de référence en début d'immersion (Figure IV-7b, c).

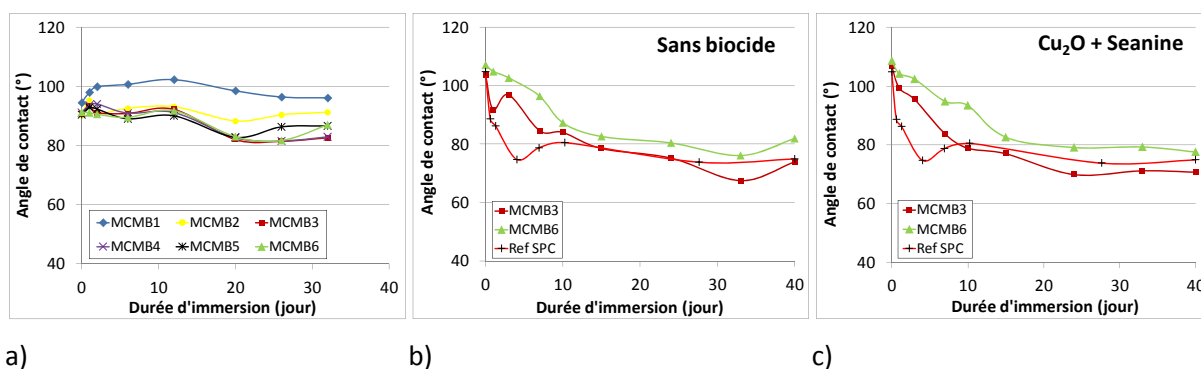


Figure IV-7. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères diblocs de la série MCMBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

Pour la série des copolymères MC1MBz, l'angle de contact θ_{H_2O} initial est aux alentours de 100° (Figure IV-8a). Ces valeurs sont bien supérieures à celles des copolymères MBz qui ne contiennent pas de PDMS. Ce résultat montre l'influence du bloc PDMS sur l'angle de contact des copolymères. Mais dès immersion, θ_{H_2O} diminue et atteint des valeurs finales comparables à celles obtenues pour les MBz correspondant après 10 jours d'immersion, sauf pour le MC1MB1. Ceci peut s'expliquer par l'hydrolyse des unités MASi et la migration de la partie plus hydrophile, P(MASi-stat-BMA), des copolymères vers l'interface polymère - eau pendant l'immersion dans l'eau de mer. La valeur de θ_{H_2O} du MC1MB1 ne diminue pas comme dans le cas du MCMB1 car la quantité relative de PDMS dans le MC1MB1 est plus élevée. Pour les revêtements formulés, les valeurs de θ_{H_2O} initiales sont comparables à celle du revêtement SPC de référence (Figure IV-8b, c). Au cours de l'immersion, les revêtements formulés à base de MC1MB1 maintiennent leur valeur de θ_{H_2O} plus haute que celle du revêtement SPC de référence alors que les deux autres revêtements MC1MB3 et MC1MB6 montrent une diminution de la valeur de θ_{H_2O} jusqu'à des valeurs inférieures à 80° .

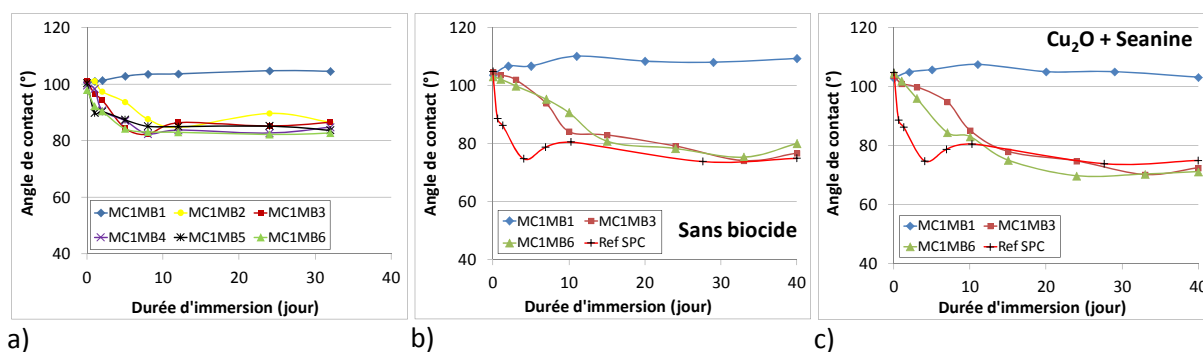


Figure IV-8. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères diblocs de la série MC1MBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

Pour la série MC3MBz, les vernis MC3MB1 et MC3MB2 maintiennent leurs valeurs de θ_{H_2O} pendant 27 jours d'immersion (Figure IV-9a). Une diminution de θ_{H_2O} est observée pour les autres (MC3MB3 à MC3MB6). Mais les valeurs minimales obtenues pendant cette période d'immersion sont plus élevées par rapport aux copolymères de la série MC1MBz qui présentent le même comportement en immersion. Ce résultat est expliqué par le fait que la longueur du bloc PDMS dans la série MC3MBz est deux fois plus élevée en comparaison avec celle de la série MC1MBz. La taille des blocs PDMS sur la surface est suffisamment élevée pour contribuer au caractère hydrophobe plus marqué. Les revêtements formulés ont des valeurs de θ_{H_2O} initiales plus élevées que celle du revêtement SPC de référence (Figure IV-9b, c). Pendant l'immersion, la valeur de θ_{H_2O} du revêtement formulé à base du MC3MB1 est maintenue alors que celles des revêtements formulés à base de MC3MB3 et de MC3MB6 diminuent, mais elles restent à des valeurs légèrement plus hautes que celles obtenues avec le revêtement SPC de référence.

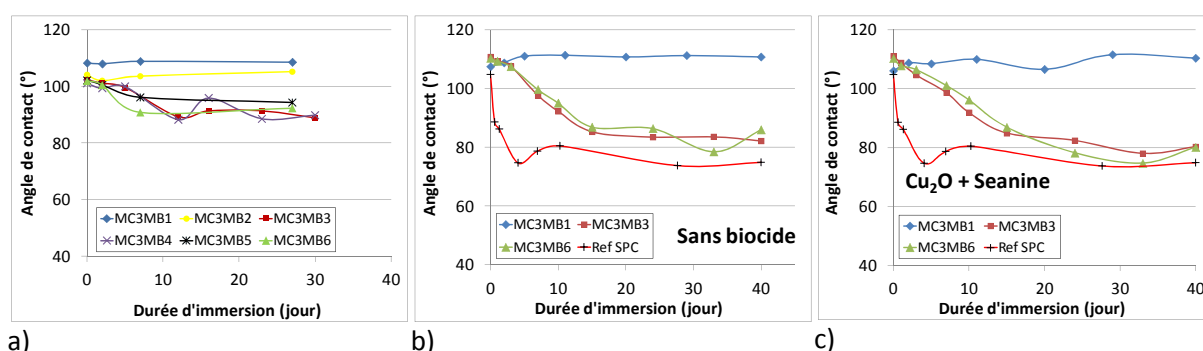


Figure IV-9. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères diblocs de la série MC3MBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

3.2.2.2. Angle de contact dynamique

D'un point de vue général, les valeurs de θ_{adv} des copolymères diblocs diminuent légèrement au début et deviennent stables ensuite alors que les valeurs de θ_{rec} diminuent plus rapidement (Figure IV-10). Ces dernières atteignent les valeurs minimales de $\sim 20^\circ$ au bout d'une semaine. L'ensemble de ces résultats confirme que l'hydrophilie de la surface des revêtements augmente au cours de l'immersion principalement due à l'hydrolyse des unités MASi en surface et à la formation de groupements hydrophiles de type carboxylate de sodium COO^-Na^+ avec l'eau de mer. Cependant, l'hétérogénéité chimique à la surface devient constante après une semaine d'immersion. Ceci est confirmé par la stabilisation des valeurs de θ_{adv} , de θ_{rec} et de l'angle de contact statique θ_{H_2O} (partie 3.2.2.1). Deux copolymères donnent des valeurs d'hystérèse plus faibles que les autres : le MC1MB1 et le MC3MB2 avec une valeur de l'hystérèse aux alentours de 20° et 27° respectivement après 10 jours d'immersion. Il est rappelé que le pourcentage de PDMS dans ces deux copolymères est le plus élevé (39% en masse) par rapport aux autres copolymères diblocs présentés dans la Figure IV-10. La faible hystérèse associée avec des valeurs de θ_{adv} et de θ_{rec} élevées montre que l'hétérogénéité chimique de la surface ne varie pas beaucoup pendant l'immersion et que la surface reste riche en PDMS. Il n'a pas été possible de mesurer l'angle de contact dynamique pour le MC3MB1 à cause de sa macrorugosité.

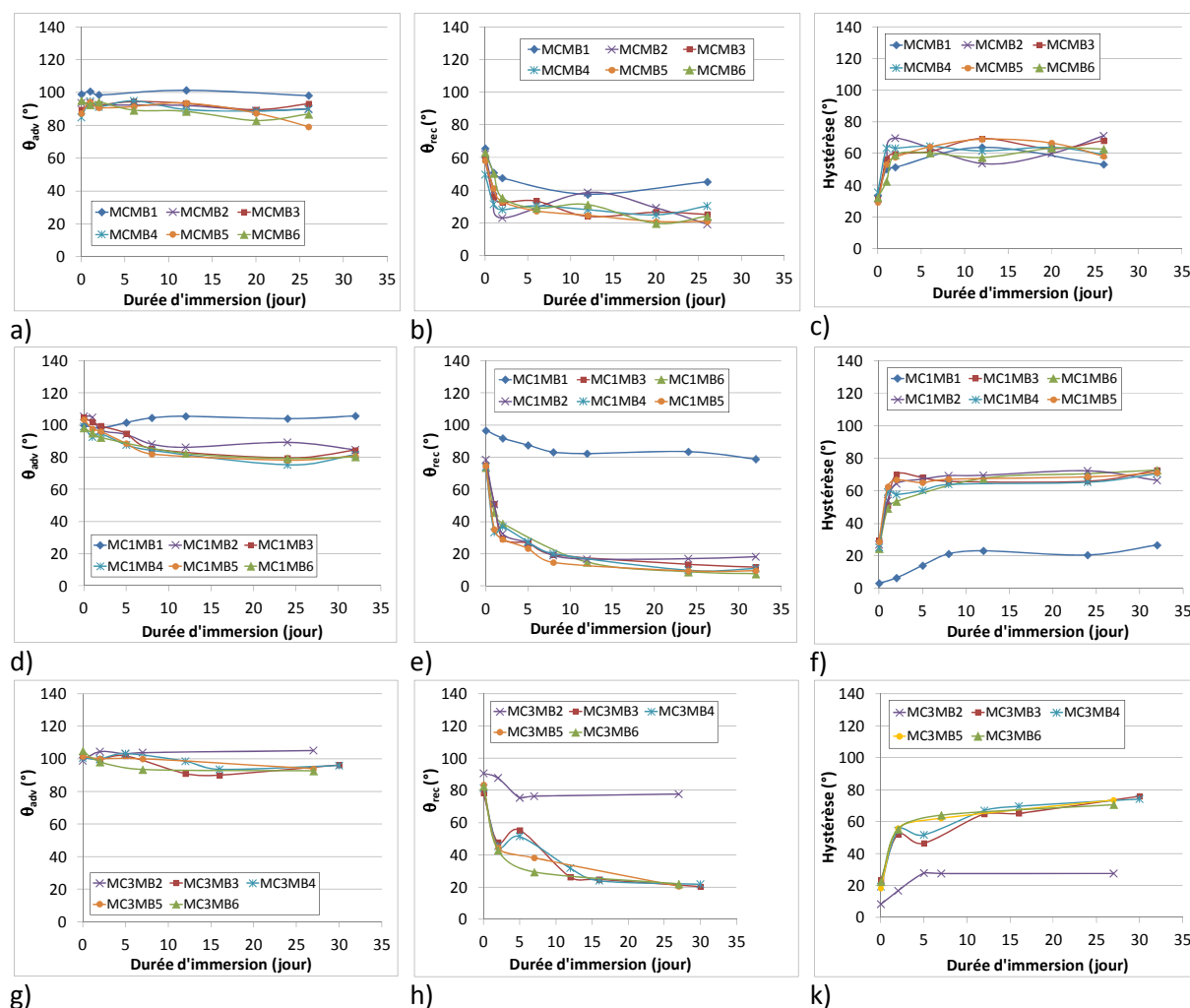


Figure IV-10. Évolution de l'angle de contact de l'eau (a, d, g) à l'avancée, (b, e, h) au retrait et (c, f, k) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, de vernis à base de copolymères diblocs (a, b, c) MCMBz, (d, e, f) MC1MBz, et (g, h, k) MC3MBz.

3.2.3. Vernis et revêtements à base de copolymères triblocs

3.2.3.1. Angle de contact statique

La Figure IV-11a présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau obtenu pour les vernis à base des copolymères triblocs MC9MBz (PDMS 1k) en fonction du temps d'immersion. Tous les copolymères, y compris le MC9MB1, montrent une diminution de la valeur de θ_{H_2O} pendant l'immersion. Après 10 jours d'immersion, la variation de θ_{H_2O} est très faible. Une évolution différente de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'immersion a été constatée entre les vernis à base de MC9MB1 et de MCMB1 (copolymère dibloc dont le pourcentage et la longueur du bloc PDMS sont similaires à MC9MB1). Cette différence met en évidence l'effet de l'architecture des chaînes (dibloc et tribloc) sur l'évolution des propriétés de surface au cours du temps. L'angle de contact θ_{H_2O} des revêtements formulés à base de MC9MB3 et de MC9MB6 diminue au cours du temps d'immersion et atteint des valeurs inférieures à 80°.

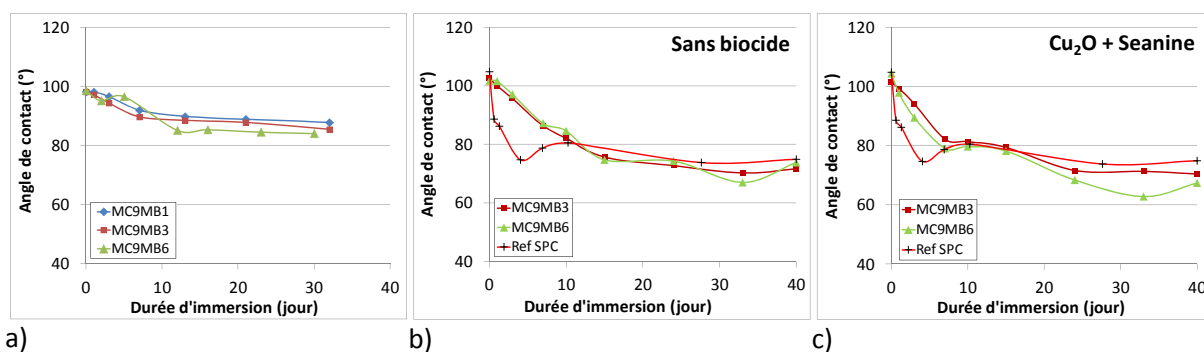


Figure IV-11. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères triblocs de la série MC9MBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

Pour les copolymères MC5MBz (à base de PDMS 5k), l'évolution de θ_{H_2O} en fonction du temps d'immersion pour les revêtements non-formulés ou formulés est similaire à celle des revêtements à base des copolymères diblocs MC1MBz correspondants, sauf que les revêtements formulés à base du MC5MB1 ne maintiennent pas leur valeur de θ_{H_2O} pendant l'immersion (Figure IV-12). La difficulté de la migration du bloc PDMS de la masse vers l'interface polymère - air au cours du séchage et la présence de composés hydrophiles comme $CaCO_3$ et Cu_2O dans les revêtements sont peut-être à l'origine de ce résultat.

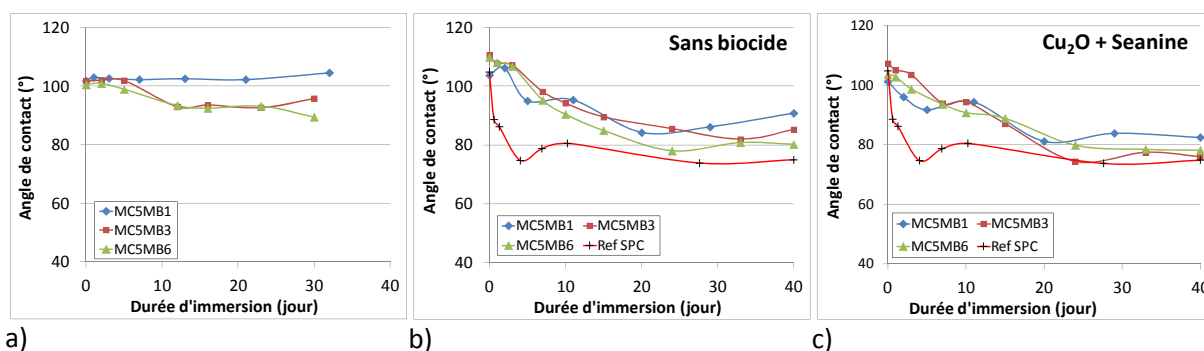


Figure IV-12. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères triblocs de la série MC5MBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

La Figure IV-13 présente l'évolution de θ_{H_2O} en fonction du temps d'immersion pour les vernis et les revêtements formulés à base de copolymères triblocs MC7MBz (PDMS 10k). D'une manière générale, la variation de θ_{H_2O} de ces revêtements au cours du temps d'immersion est similaire à celle des revêtements à base des copolymères diblocs MC3MBz (PDMS 10k). Le vernis et le revêtement formulé sans biocide à base de MC7MB1 maintiennent bien leur valeur de θ_{H_2O} au cours de l'immersion alors que le revêtement formulé avec biocides à base du MC7MB1 montre une légère diminution de la valeur de θ_{H_2O} au cours du temps d'immersion.

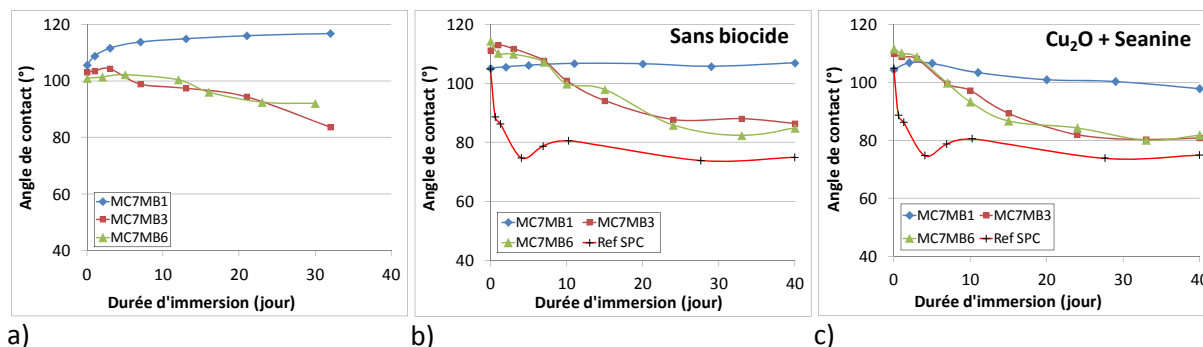


Figure IV-13. Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères triblocs de la série MC7MBz sous forme de (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

3.2.3.2. Angle de contact dynamique

Comme les valeurs des angles de contact θ_{H_2O} statiques pendant l'immersion, les valeurs θ_{adv} diminuent légèrement puis se stabilisent (Figure IV-14). Les valeurs de θ_{rec} diminuent plus rapidement que les valeurs de θ_{adv} et se stabilisent. Par conséquent, l'hystérèse augmente et atteint des valeurs maximales d'environ 70°. Ces valeurs sont comparables aux valeurs de l'hystérèse obtenues pour les copolymères diblocs. Il y a une exception pour le copolymère MC5MB1 pour lequel l'angle de contact à l'avancée et au retrait ne change pas lors de l'immersion. Deux explications sont possibles pour ce résultat. La première repose sur une surface du revêtement très riche en PDMS. La deuxième est qu'une hydrolyse totale du copolymère a pu avoir lieu pendant la préparation de l'échantillon. En comparant les valeurs de θ_{adv} , de θ_{rec} et de l'hystérèse du vernis MC5MB1 obtenues pendant l'immersion avec celle d'un revêtement à base de PDMS réticulé ($\theta_{adv} \cong 108^\circ$; $\theta_{rec} \cong 65^\circ$; et l'hystérèse $\cong 43^\circ$),⁸ nous pouvons conclure que la richesse en PDMS sur la surface du MC5MB1 est probablement l'explication de ce maintien du comportement au cours de l'immersion.

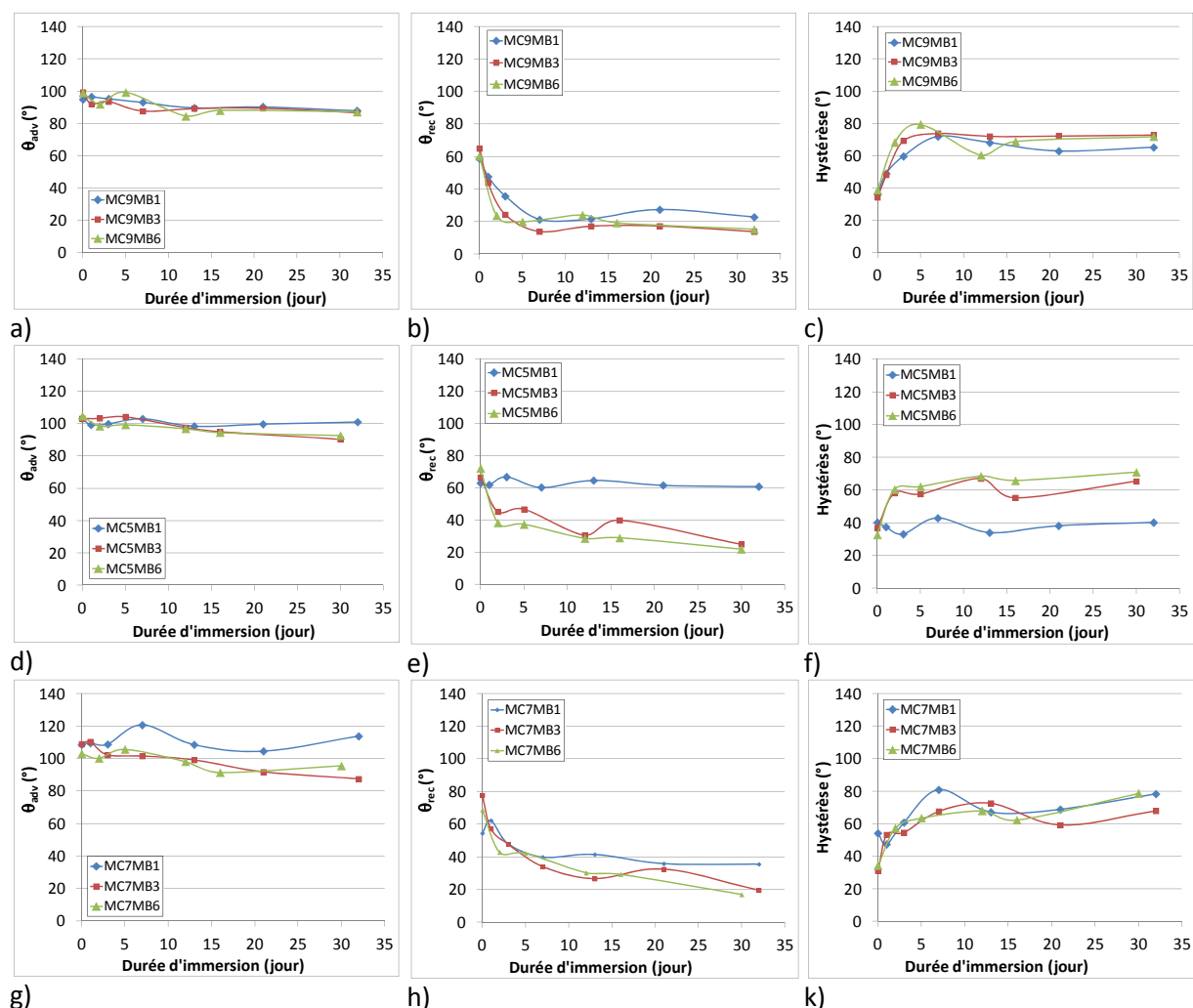


Figure IV-14. Évolution de l'angle de contact de l'eau (a, d, g) à l'avancée, (b, e, h) au retrait et (c, f, k) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, de revêtements à base de copolymères triblocs (a, b, c) MC9MBz, (d, e, f) MC5MBz, (g, h, k) MC7MBz.

3.2.4. Bilan

5 vernis (MCMB1, MC1MB1, MC3MB1, MC3MB2 et MC5MB1), dont la teneur en PDMS est supérieure à 35% (sauf que MCMB1 contient 12% de PDMS), présentent un maintien de l'hydrophobie initiale au cours du temps d'immersion, avec un maintien de l'hystérèse (non mesurée pour MC3MB1). MC1MB1 et MC3MB2 présente les valeurs d'hystérèse les plus faibles avant et après immersion. Le vernis MC7MB1 (56% de PDMS) présente un maintien de l'hydrophobie initiale au cours du temps d'immersion associée à une augmentation d'hystérèse. Donc, pour obtenir un maintien de l'angle de contact de l'eau au cours de l'immersion, le pourcentage de PDMS devrait être supérieur à 35% dans les copolymères diblocs ou triblocs. Ceci a également été observé par M. Lejars sur des copolymères greffés PDMS-*g*-PMASi.⁴ Pour les autres vernis, les surfaces deviennent

hydrophiles au cours de l'immersion pour atteindre des valeurs d'angle de contact statique, obtenues avec l'eau, inférieures à 90°. Ces valeurs se rapprochent de celles obtenues pour les vernis sans PDMS qui atteignent des valeurs de 80°.

Pour les revêtements, avec et sans biocides, seuls ceux formulés à base des copolymères diblocs MC1MB1 (39% PDMS) et MC3MB1 (57% PDMS) présentent une surface hydrophobe avec un maintien dans le temps (Tableau IV-3). Pour les autres revêtements, la diminution de θ_{H_2O} est plus importante que les vernis correspondants pour atteindre des valeurs inférieures à 60° pour la série de revêtements sans PDMS (MBz). Cette augmentation d'hydrophilie se traduit par une augmentation de la composante polaire de l'énergie libre de surface γ_s^p . Ce changement de propriétés de surface, d'hydrophobe à hydrophile, est obtenu dès 2 jours d'immersion (pas de mesures effectuées pour des temps d'immersion plus courts) suivie d'une stabilisation, que l'on considérera par la suite comme la valeur de l'angle de contact à l'équilibre $\theta_{H_2O}(t_{eq.})$ pris à différents temps (Tableau IV-11 en annexe 3).

En considérant l'ensemble des vernis et revêtements, une seule corrélation est observée entre la teneur en PDMS et la valeur de l'angle de contact à l'équilibre après immersion $\theta_{H_2O}(t_{eq.})$ (Figure IV-15). Ce résultat confirme l'intérêt de ces copolymères hybrides en tant que liants pour peintures anti-salissures marines. Le maintien d'une faible énergie de surface est un facteur important pour diminuer l'énergie d'interaction entre les organismes marins et la surface du revêtement.

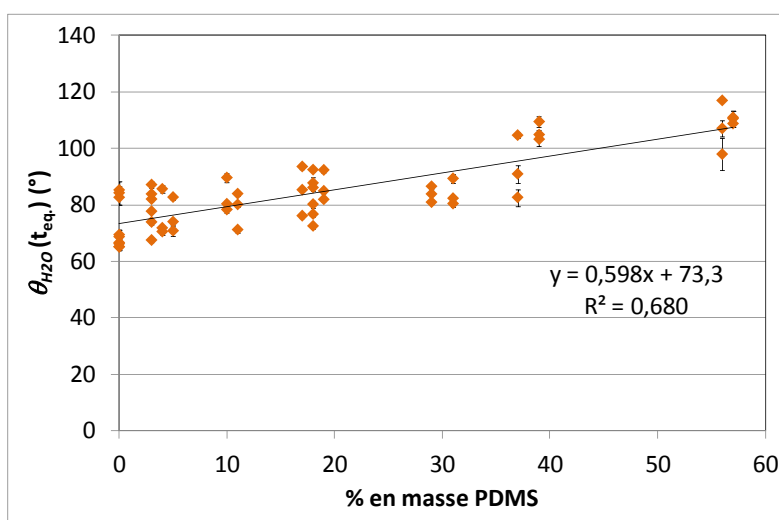


Figure IV-15. Corrélation entre l'angle de contact statique de l'eau $\theta_{H_2O}(t_{eq.})$ des vernis et revêtements en fonction du pourcentage massique de PDMS des polymères.

Tableau IV-3. Bilan de des propriétés de surface des vernis et des revêtements formulés lors d'une immersion statique en eau de mer artificielle.

PDMS		Copolymère	% _{mass} DMS	Vernis			Revêtement sans biocide	Revêtement avec biocide
Type	M _n (g.mol ⁻¹)			Maintien de l'hydrophobie initiale	Hystérèse		Maintien de l'hydrophobie initiale	
					Intensité (°)	Maintien		
PDMS-OH	1k	MCMB1	12	oui	De 30 à 65	oui		
		MCMB2	6	non	De 30 à 65	oui		
		MCMB3	5	non	De 30 à 65	oui	non	non
		MCMB4	4	non	De 30 à 65	oui		
		MCMB5	3	non	De 30 à 65	oui		
		MCMB6	3	non	De 30 à 65	oui	non	non
	5k	MC1MB1	39	oui	De 3 à 20	oui	oui	oui
		MC1MB2	24	non	De 30 à 65	oui		
		MC1MB3	18	non	De 30 à 65	oui	non	non
		MC1MB4	15	non	De 30 à 65	oui		
		MC1MB5	13	non	De 30 à 65	oui		
		MC1MB6	11	non	De 30 à 65	oui	non	non
	10k	MC3MB1	57	oui	-	-	oui	oui
		MC3MB2	39	oui	De 10 à 30	oui	-	-
		MC3MB3	31	non	De 20 à 75	non	non	non
		MC3MB4	26	non	De 20 à 75	non	-	-
		MC3MB5	23	non	De 20 à 75	non	-	-
		MC3MB6	18	non	De 20 à 75	non	non	non

Tableau IV-3 (continu). Bilan de des propriétés de surface des vernis et des revêtements formulés lors d'une immersion statique en eau de mer artificielle.

PDMS		Copolymère	% _{mass} DMS	Vernis			Revêtement sans biocide	Revêtement avec biocide
Type	<i>M_n</i> (g.mol ⁻¹)			Maintien de l'hydrophobie initiale	Hystérèse		Maintien de l'hydrophobie initiale	
					Intensité (°)	Maintien		
PDMS-2OH	1k	MC9MB1	15	non	De 35 à 70	oui	-	-
		MC9MB3	4	non	De 35 à 70	oui	non	non
		MC9MB6	3	non	De 35 à 70	oui	non	non
	5k	MC5MB1	37	oui	40	oui	non	non
		MC5MB3	17	non	De 30 à 70	non	non	non
		MC5MB6	10	non	De 30 à 70	non	non	non
	10k	MC7MB1	56	oui	De 55 à 80	non	oui	non
		MC7MB3	29	non	De 30 à 70	non	non	non
		MC7MB6	19	non	De 30 à 80	non	non	non
	MB1	0	non	De 20 à 70	oui	non	non	
	MB3	0	non	De 20 à 70	oui	non	non	
	MB6	0	non	De 20 à 70	oui	non	non	

3.3. Variation de l'énergie libre de surface au cours de l'immersion

A partir des valeurs d'angle de contact statique mesurées par dépôt de gouttes d'eau et de diiodométhane, l'énergie libre de surface des revêtements a été évaluée au cours de l'immersion dans l'eau de mer artificielle. Les composantes dispersive et polaire de γ_s sont regroupées dans le Tableau IV-11 en annexe 3.

Lors de l'immersion, l'augmentation d'hydrophilie des vernis (sauf MCMB1, MC1MB1, MC3MB1, MC3MB2, MC5MB1 et MC7MB1), se traduit par une augmentation de la composante polaire de l'énergie libre de surface γ_s^P (Figure IV-16a). Les valeurs de γ_s augmentent de 12-33 mJ.m^{-2} à 14-34 mJ.m^{-2} . Cette augmentation de polarité peut être expliquée par une réorientation des blocs poly(méthacrylate) à la surface des vernis pour présenter des propriétés proches des polymères sans PDMS (MBz). Cette variation positive de γ_s^P est plus marquée pour les revêtements sans biocide (Figure IV-16b) et avec biocides (Figure IV-16c).

De même, les valeurs de γ_s augmentent de 17-30 mJ.m^{-2} à 17-38 mJ.m^{-2} pour les revêtements sans biocides et de 12-28 mJ.m^{-2} à 21-42 mJ.m^{-2} pour les revêtements avec biocides.

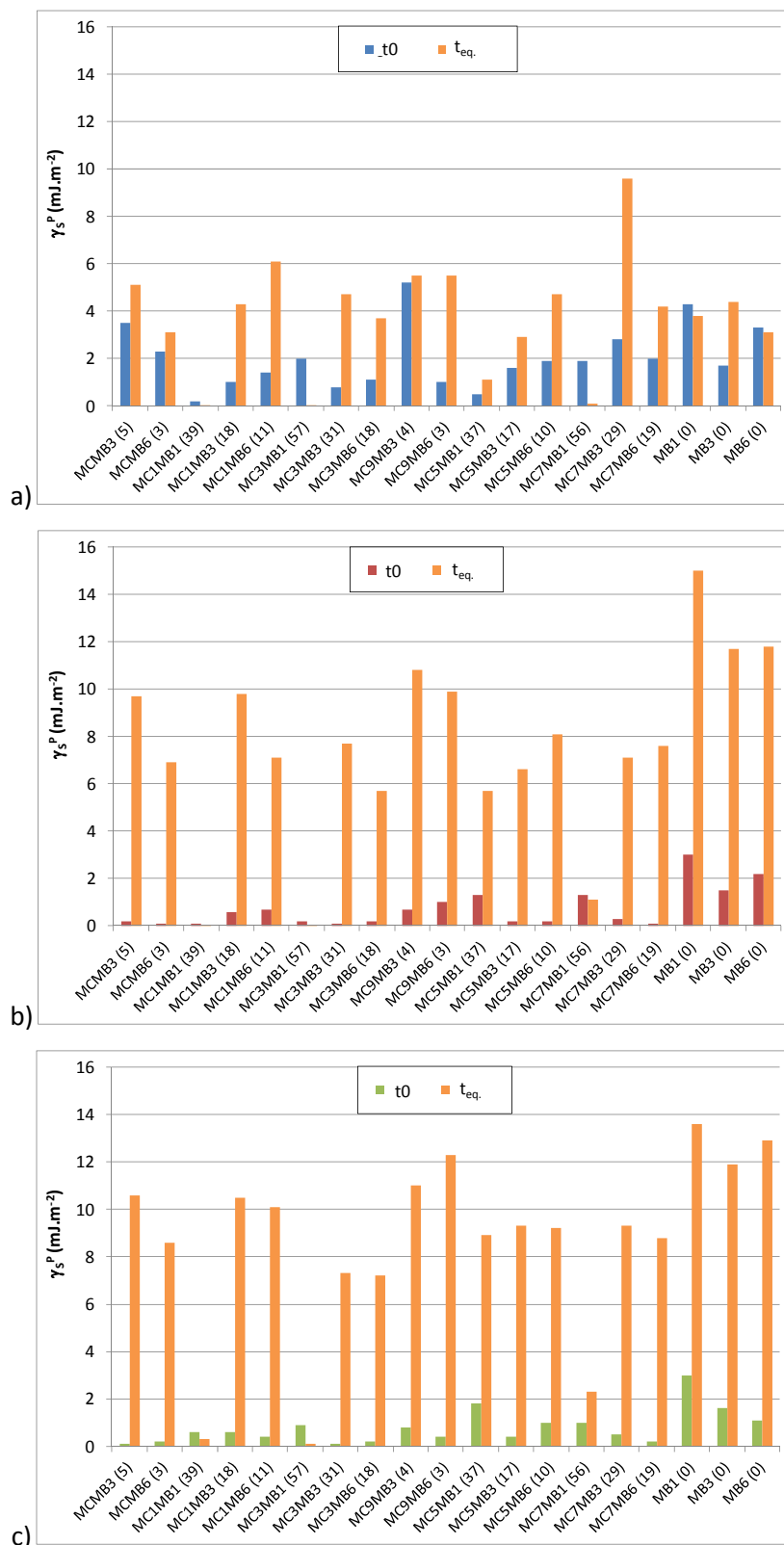


Figure IV-16. Variation de la composante polaire de l'énergie libre de surface γ_s^p des a) vernis, b) des revêtements formulés sans biocide et c) des revêtements formulés avec biocides, après immersion pendant t_{eq} . Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère.

3.4. Mesure de prise en eau des vernis et revêtements

3.4.1. *Rappels bibliographiques*

La diffusion est définie comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du composant diffusé à travers le polymère. Fick a présenté deux lois concernant la diffusion. La première loi gouverne la diffusion à l'état stationnaire dans un milieu isotrope et sans convection, comme indiqué par l'équation Eq. IV-1

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq. IV-1}$$

où J est le flux de matière qui donne la quantité de pénétrant qui diffuse à travers une unité d'aire du milieu pendant l'unité de temps t ; D le coefficient de diffusion; c la concentration; x la distance; et $\frac{\partial c}{\partial x}$ est appelé le gradient de la concentration le long de l'axe. La première loi de Fick ne peut pas être appliquée directement à la diffusion à l'état stationnaire, car la concentration ne varie pas avec le temps (Figure IV-17a).

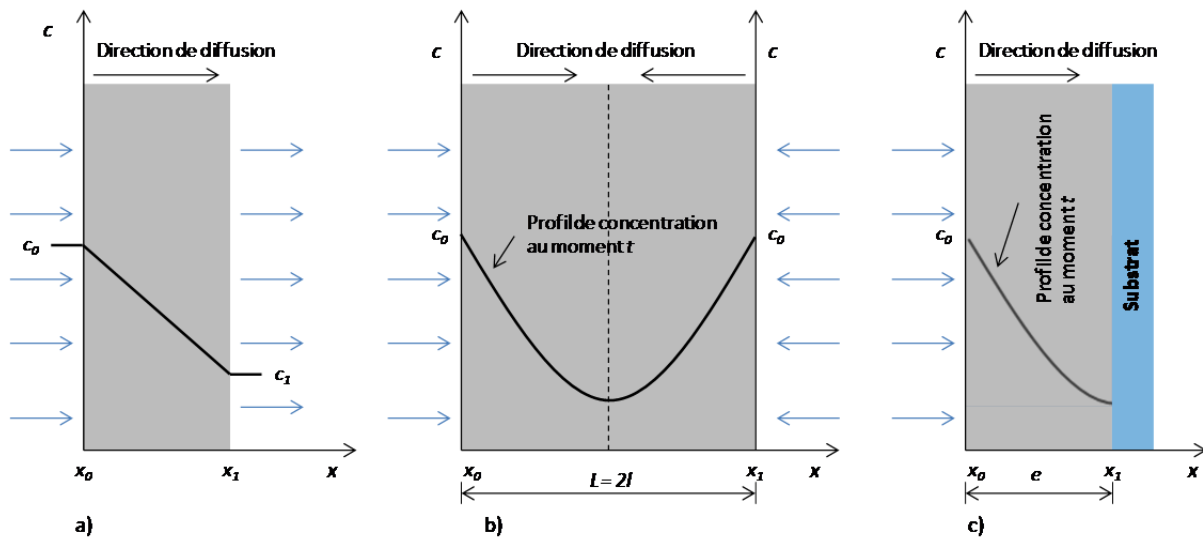


Figure IV-17. Profil de concentration sous différentes conditions (a) état stationnaire, (b) état non stationnaire, avec deux directions de diffusion, et (c) état non stationnaire, avec une direction de diffusion.

Dans l'état non stationnaire où le pénétrant s'accumule dans un élément du système (Figure IV-17b, c), la seconde loi de Fick décrit le processus de diffusion, donnée par l'équation Eq. IV-2.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. IV-2}$$

Cette équation différentielle complexe peut se calculer pour des géométries et des conditions aux limites bien définies.⁹ Ainsi, pour une plaque d'épaisseur $2l$ (m) (Figure IV-17b), dont les dimensions surfaciques sont grandes comparées à l'épaisseur $2l$ de manière à supposer la diffusion dans une seule dimension (dans le sens de l'épaisseur), initialement sèche et plongée dans

un environnement de pénétrant infini, à la température T , la concentration $c_{t,x}$ (mol.m⁻³), à n'importe quel endroit dans le film au moment t (s) est donnée par l'équation Eq. IV-3.

$$\frac{c_{t,x}}{c_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{(2l)^2}\right] \times \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right] \quad \text{Eq. IV-3}$$

où c_{∞} est la quantité de pénétrant accumulée à l'équilibre (mol.m⁻³). L'unité de D est m².s⁻¹

L'intégration de l'équation Eq. IV-3 donne l'équation Eq. IV-4 qui conduit à la masse de liquide pénétrant absorbé par le film en fonction du temps t , m_t (%), et par rapport à la masse à l'équilibre, m_{∞} (%).

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D\pi^2}{(2l)^2} (2n+1)^2 t\right] \quad \text{Eq. IV-4}$$

Dans cette étude, la prise en eau est mesurée avec un film de polymère, d'une épaisseur e , déposé sur un substrat en PVC. La diffusion des composés du milieu liquide à travers le substrat PVC est négligeable. Ainsi, la diffusion des composés à travers le film n'a lieu que dans une seule direction (Figure IV-17c). Le processus de diffusion dans ce cas est similaire à celui rencontré pour un film libre d'épaisseur $2e$. Ainsi, dans notre cas, l'équation Eq. IV-4 est utilisée en remplaçant $2l$ au dénominateur par $2e$.

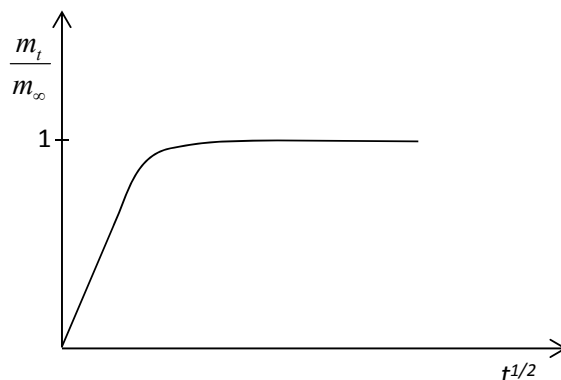


Figure IV-18. Diffusion de l'eau selon la seconde loi de Fick.

L'équation Eq. IV-4 se simplifie, aux temps courts, pour décrire la partie linéaire (Figure IV-18) et donner le coefficient de diffusion D (Eq. IV-5).

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{4}{2l} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \sqrt{t} \quad \text{Eq. IV-5}$$

La diffusion fickienne est souvent observée dans un polymère lorsque la température est bien au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère (T_g). Dans certains cas, la seconde loi de Fick ne permet pas de décrire de façon satisfaisante les cinétiques de diffusion de l'eau au sein des polymères.⁹ Le modèle de Carter et Kibler est souvent utilisé dans ce cas-là.

3.4.2. Évaluation de la prise en eau à saturation et du coefficient de diffusion des vernis et revêtements formulés

La cinétique de diffusion de l'eau au sein des revêtements a été étudiée par gravimétrie. Le protocole est présenté dans le chapitre V, paragraphe 3.11. Comme la plupart des films polymères sont très fragiles, nous avons travaillé avec des films dits « supportés » par application des solutions sur un support en PVC d'une épaisseur d'environ 100 μm . Le diamètre des échantillons est de 29 mm, l'épaisseur des films polymères varie de 70 μm à 150 μm . Les revêtements sont immergés dans de l'eau de mer artificielle à température ambiante.

Pour chaque échantillon, la valeur moyenne de la masse à saturation ou à l'équilibre, notée m_{∞} , est mesurée sur trois coupons. Le coefficient de diffusion apparent D est déterminé par modélisation des données à l'aide du logiciel MicrocalTM Origin[®] 7.5 à partir de l'équation Eq. IV-4. Comme la sorption d'eau et l'épaisseur des films sont faibles, il y a peu de points expérimentaux obtenus pour chaque coupon (3 ou 4 points avant l'obtention de l'équilibre). Afin d'augmenter le nombre de points expérimentaux, la modélisation a été réalisée sur les valeurs moyennes des trois coupons pour chaque échantillon. Les écart-types sont issus des résultats de la modélisation. Les cinétiques de diffusion de l'eau dans les différents revêtements suivent la seconde loi de Fick, avec des coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 0,95 (Figure IV-19).

Les valeurs de m_{∞} et de D obtenues pour l'ensemble des vernis et revêtements sont regroupées dans le Tableau IV-10 en annexe 2.

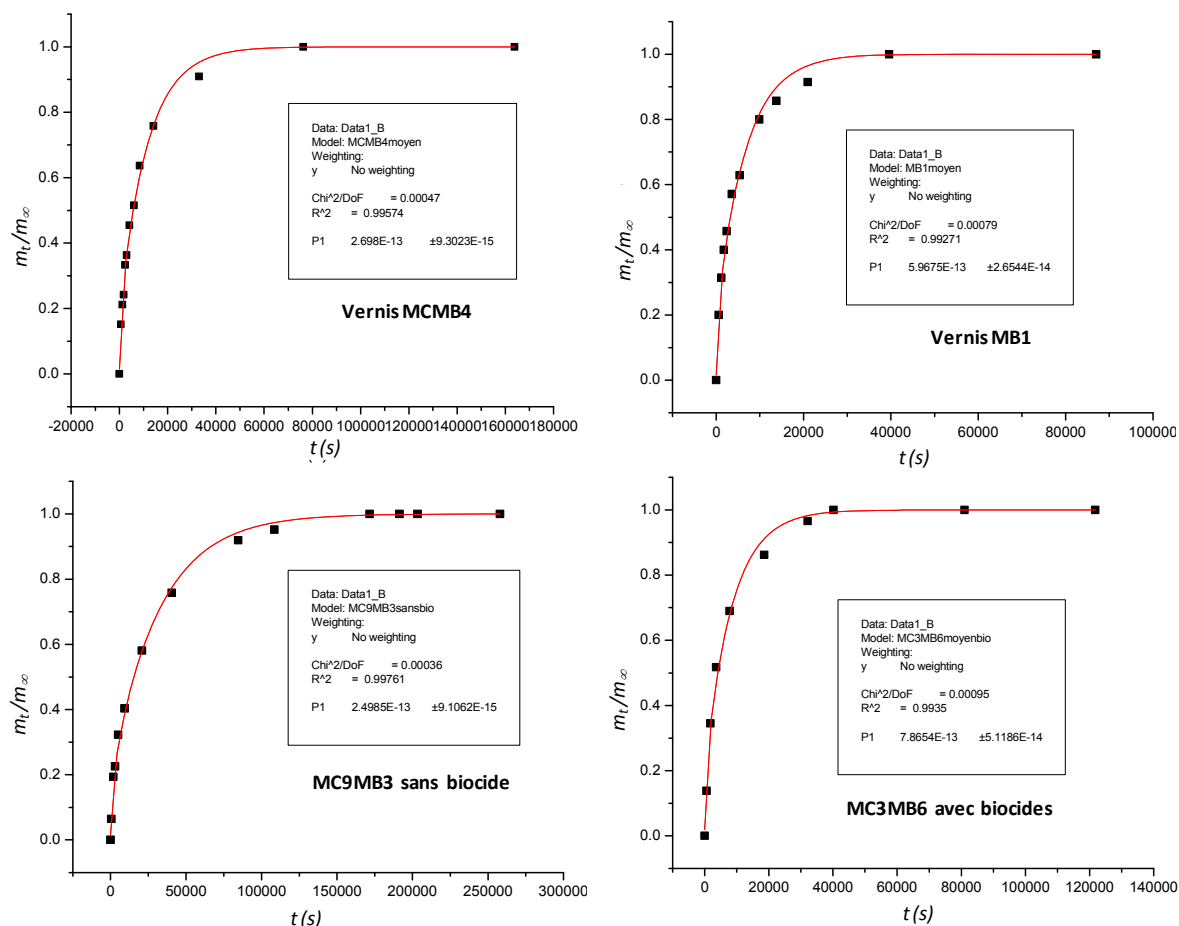


Figure IV-19. Exemples de cinétique de diffusion de l'eau pour des revêtements immergés dans l'eau de mer artificielle à la température ambiante. (■) Points expérimentaux, (—) valeurs issues de la modélisation.

Les résultats présentés sur la Figure IV-20 montrent que la majorité des revêtements a une valeur de m_∞ inférieure à 2%. Aucune prise en eau n'a pu être détectée par gravimétrie pour les films à base des polymères MC3MB2 et MC3MB3, sous forme de vernis. La valeur de m_∞ pour la peinture SPC de référence est de 0,4%. Dans le cas des vernis, aucune corrélation ne peut être établie. Les revêtements formulés sans biocide ont des valeurs de m_∞ plus élevées que les revêtements formulés avec biocides, à base d'un même liant copolymère. Cette constatation est difficilement interprétable car les valeurs de CPV et de CPVC des deux types de formulation sont identiques. La seule différence repose sur la chimie des charges et biocides, et leur quantité.

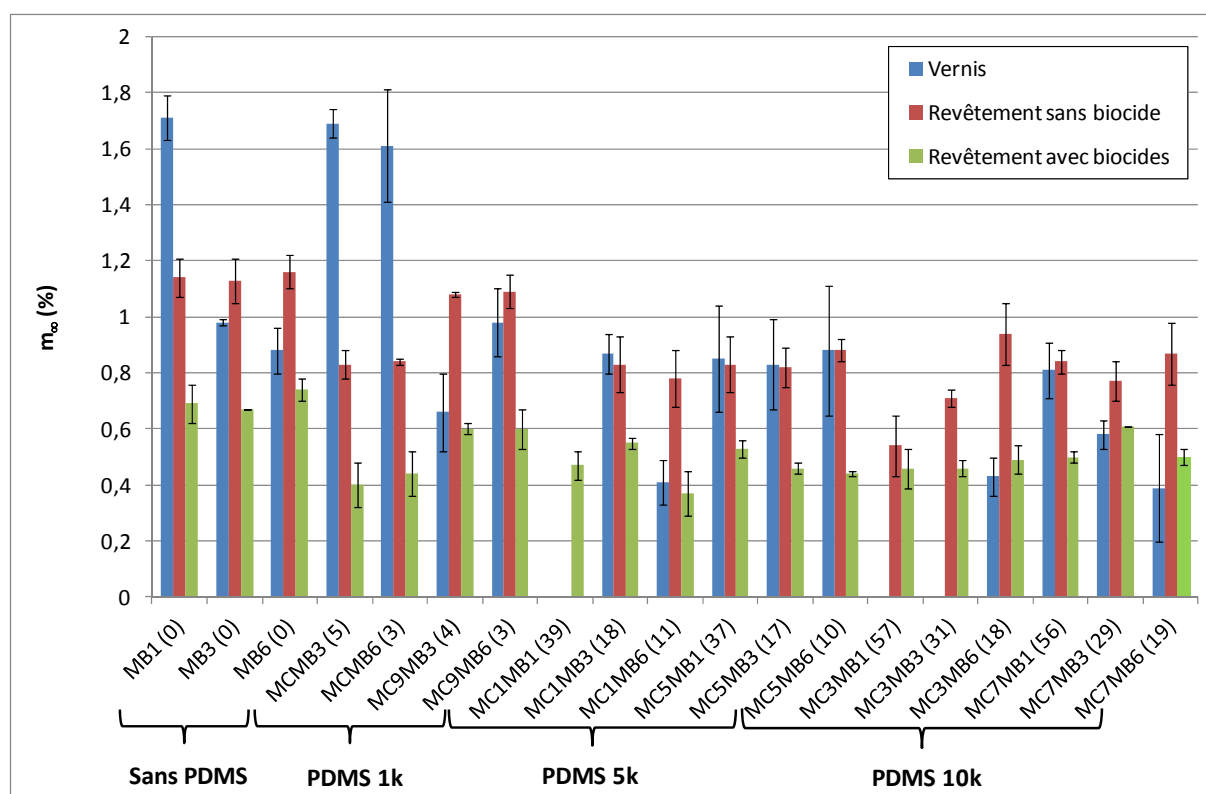


Figure IV-20. Évolution de la valeur de m_∞ des vernis et des revêtements formulés, avec et sans biocides, en fonction de la masse molaire du bloc PDMS dans les copolymères utilisés. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

Quelles que soient la masse molaire et la composition des copolymères, les valeurs de D obtenues sont de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-12} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure IV-21). La valeur de D pour la peinture de référence est de $3,3.10^{-13}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1} \pm 0,4.10^{-13}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que les données trouvées dans la littérature pour des résines acryliques. Faÿ et al. ¹⁰ ont trouvé un coefficient de diffusion de $1,28.10^{-12}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour un polymère PMMA/PBMA et Bressy et al. ¹¹ ont trouvé un coefficient de $1,1.10^{-13}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'Elvacite® 2669 qui est un terpolymère poly(méthacrylate de méthyle-*co*-acrylate d'éthyle-*co*-acide méthacrylique). L'adjonction d'amines à longues chaînes hydrocarbonées (C8 à C16) à l'Elvacite® 2669 a conduit à une diminution du coefficient de diffusion jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10.10^{-15} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Dans notre cas, il semblerait que l'introduction du bloc PDMS dans les vernis à base des copolymères MCyMB3 et MCyMB6 diminue la valeur de D par rapport aux copolymères MB3 et MB6 correspondants (hormis MC1MB3). Cette tendance n'est plus visible une fois ces copolymères formulés.

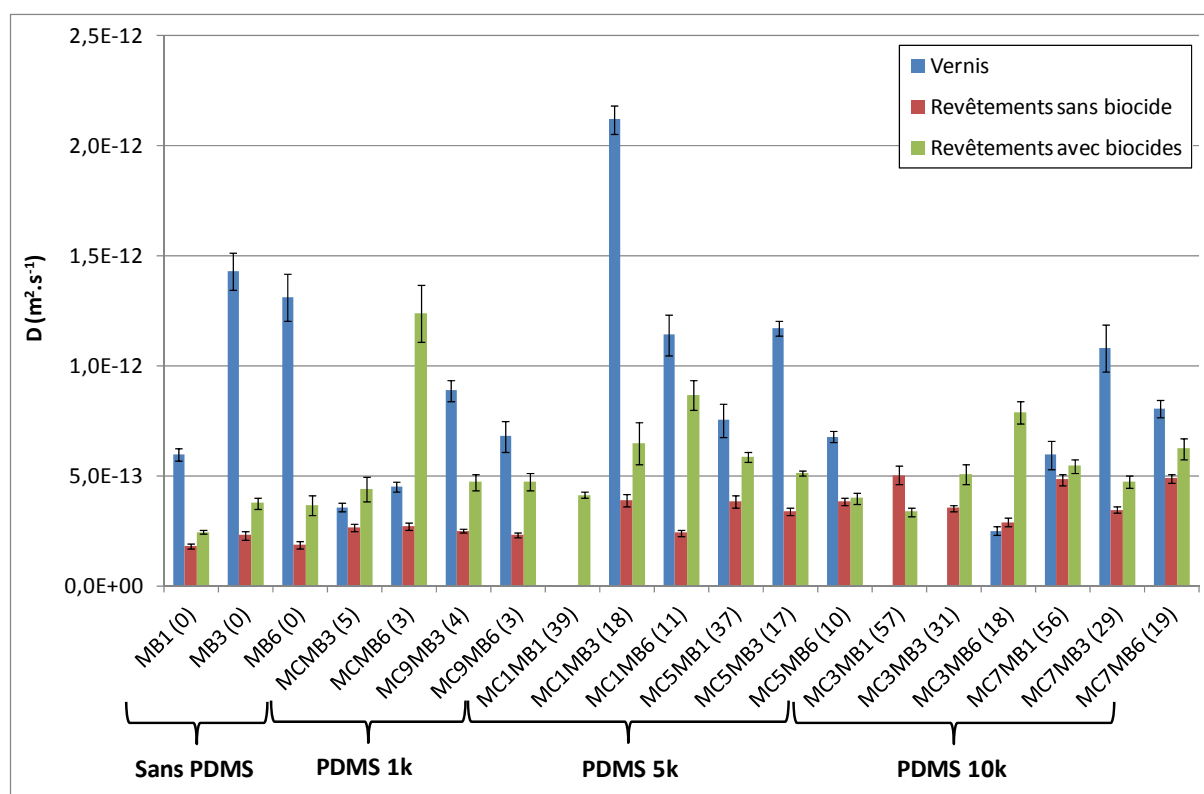


Figure IV-21. Coefficient de diffusion apparent D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) (■) des vernis, (■) des revêtements sans biocide, (■) des revêtements avec biocides. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère. La barre d'erreur représente $\pm \sigma$.

Afin de mettre en évidence des relations globales existant entre les différentes variables chimiques telles que la teneur en PDMS et la masse molaire des copolymères et leurs propriétés physico-chimiques, une analyse en composantes principales (ACP) multi-variée a été réalisée. Cette analyse permet de condenser les résultats de manière à retirer les relations caractéristiques et visualiser les proximités entre variables et individus. Par individu, on attend ici revêtement ou vernis.

La méthode est basée sur l'établissement d'une matrice de corrélation de Pearson (indice quantitatif). Il est nécessaire auparavant de centrer et de réduire les données par rapport à l'ensemble des valeurs obtenues sur une variable donnée. On s'intéresse ici à la distance entre chaque point. Puis l'ACP nous informe sur les deux composantes principales (F1 et F2) qui représentent l'ensemble des autres variables. Le tracé « biplot » permet de visualiser la dispersion des données dans un espace à deux dimensions. Le poids ou l'importance de chaque variable sur la dispersion des points est représenté par un vecteur de couleur rouge. Le poids des variables est défini par la longueur du vecteur ou simplement par la projection de ce vecteur sur les axes respectifs F1 et F2.

Le Tableau IV-4 représente la matrice de corrélation de Pearson avec les différentes variables et leur corrélation en gras.

De cette matrice de corrélation, aucune corrélation n'est observée entre m_{∞} et D , et les autres paramètres physico-chimiques que sont l'hydrophobie de surface, l'énergie de surface, la masse molaire des copolymères et leur teneur en PDMS. La répartition des différentes variables peut être visualisée sur le cercle des corrélations (Figure IV-22). Les seules corrélations dont le facteur de corrélation est de l'ordre de 0,8 sont les suivantes :

- θ_{H_2O} à $t = 0$ et à $t_{eq.}$ et les valeurs d'énergie de surface γ_{t0} et $\gamma_{teq.}$ respectivement,
- θ_{H_2O} à $t_{eq.}$ et la teneur en PDMS, précédemment mise en évidence.

Tableau IV-4. Matrice de corrélation de Pearson entre les différentes variables prises en compte pour interpréter les variations de m_{∞} et D .

Variables	% PDMS	$\theta_{H_2O} t0$	$\theta_{H_2O} t_{eq.}$	γ_{t0}	$\gamma_{teq.}$	D	m_{∞}	M_n
% PDMS	1							
$\theta_{H_2O} t0$	0,504	1						
$\theta_{H_2O} t_{eq.}$	0,800	0,316	1					
γ_{t0}	-0,585	-0,809	-0,532	1				
$\gamma_{teq.}$	-0,809	-0,509	-0,904	0,734	1			
D	-0,020	-0,031	0,179	-0,141	-0,152	1		
m_{∞}	-0,359	-0,507	-0,083	0,371	0,180	-0,149	1	
M_n	-0,438	0,239	-0,290	-0,134	0,172	0,058	-0,102	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$

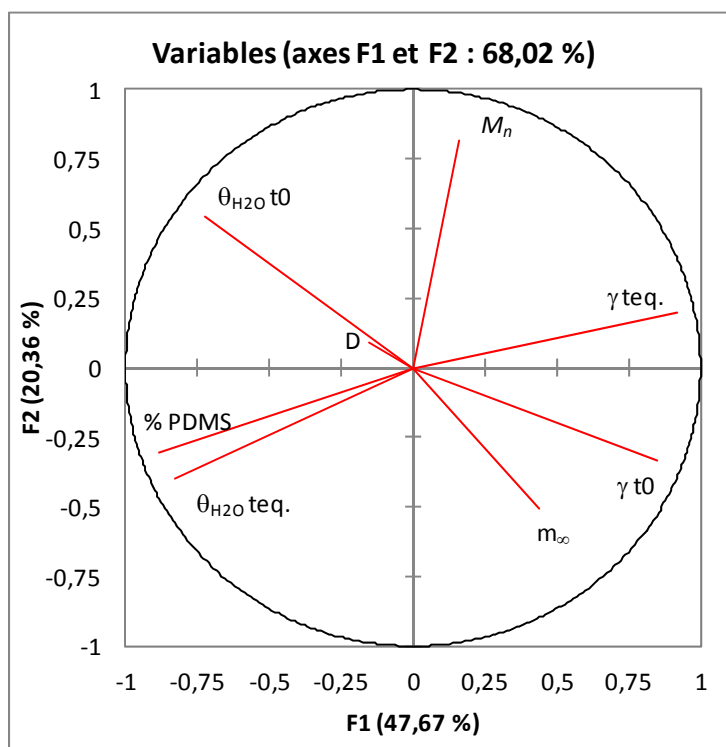


Figure IV-22. Cercle des corrélations entre variables physico-chimiques et chimiques obtenu pour l'ensemble des vernis et revêtements.

A ce cercle sont rajoutés les différents revêtements. Leur dispersion, selon les deux axes F1 et F2, met en évidence que l'ajout de charges noté (-) et de biocides noté (+) n'affecte pas les propriétés physico-chimiques. Seule la matrice joue un rôle important sur les propriétés (Figure IV-23). Trois grands groupes de revêtements apparaissent :

- les vernis et revêtements sans PDMS (MBz) ou à faible teneur ($\leq 5\%$, série MCMBz). Les deux variables qui les distinguent des autres sont γ_s à $t = 0$ et m_∞ qui sont globalement les plus élevées,
- les vernis et revêtements à forte teneur en PDMS ($\geq 35\%$, séries MC3MB1 et MC7MB1),
- les vernis et revêtements à teneur en PDMS intermédiaire où la masse molaire du deuxième bloc (pour une teneur en PDMS proche) a un effet significatif sur le regroupement des liants formulés ou pas. Par exemple, pour MC5MB3 (17%, PDMS 5k), MC1MB3 (18%, PDMS 5k), MC7MB6 (19%, PDMS 10k), et MC3MB6 (18%, PDMS 10k), la masse molaire du deuxième bloc poly(méthacrylate) est plus élevée pour MB6 que pour MB3. Ce paramètre les différencie nettement des autres copolymères et notamment des copolymères à base de MB1.

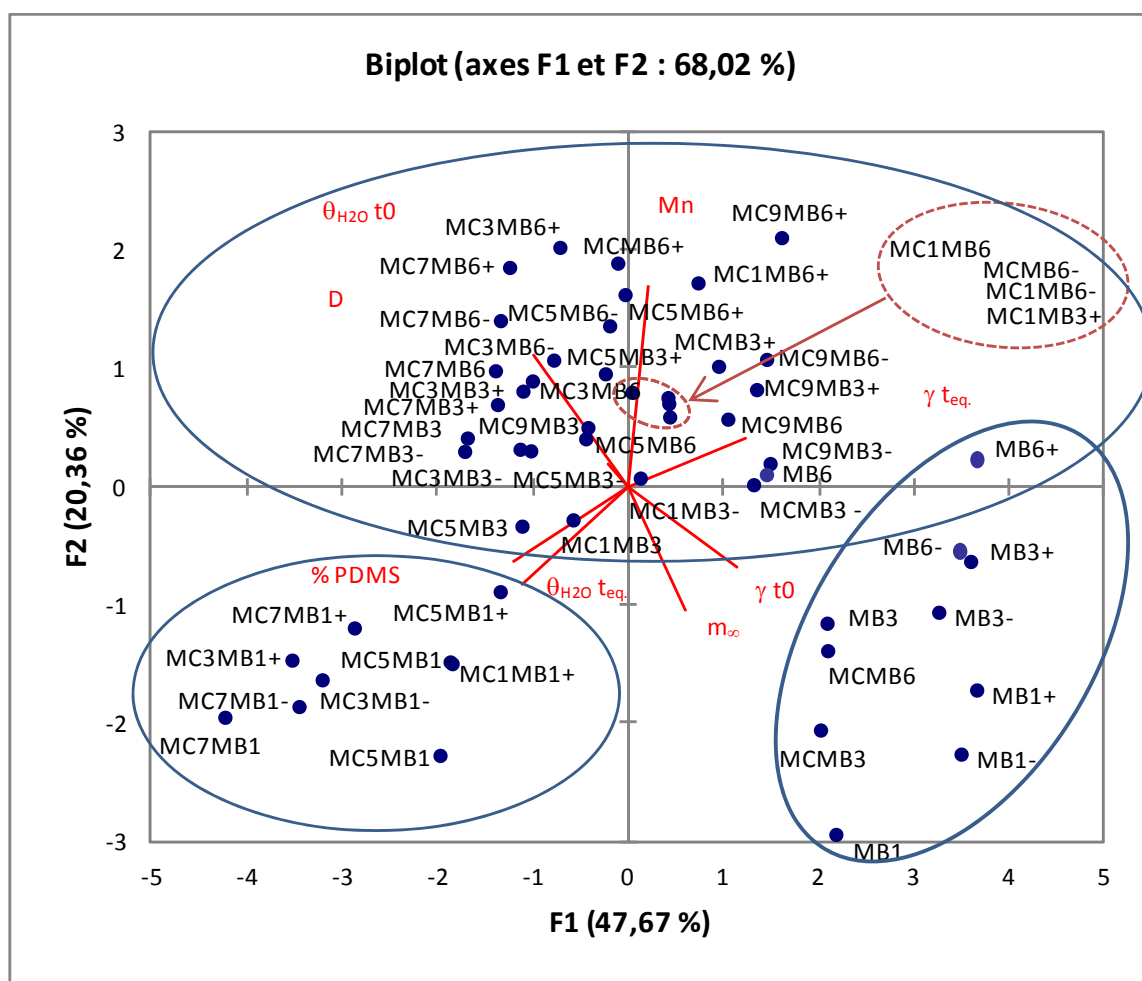


Figure IV-23. Répartition des vernis et revêtements formulés en fonction des différentes variables chimiques et physico-chimiques par ACP.

3.5. Évolution des propriétés d'érosion en immersion statique en eau de mer artificielle

Les propriétés d'érosion des vernis et des revêtements formulés ont été évaluées par une mesure de perte de masse en immersion dans de l'eau de mer artificielle, à température ambiante. Les plaques de PVC revêtues sont immergées dans un bain d'eau de mer artificielle. Chaque mois, les plaques sont retirées, rincées, séchées à température ambiante pendant 8 h, et pesées. Le protocole expérimental est présenté dans le paragraphe 3.7 dans le chapitre V. La perte de masse est calculée selon l'équation Eq. IV-6.

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{PVC}} \times 100 \quad \text{Eq. IV-6}$$

où m_0 est la masse de la plaque de PVC revêtue avant immersion; m_t la masse de la plaque de PVC revêtue après une durée d'immersion t ; m_{PVC} la masse de la plaque PVC avant d'appliquer le revêtement. La prise en eau de la plaque PVC est négligée.

3.5.1. Vernis et revêtements formulés à base copolymères P(MASi-stat-BMA) (série MBz)

Cette série comprend 3 copolymères : MB1, MB3 et MB6 avec une masse molaire M_n de 11100 g.mol⁻¹, 31100 g.mol⁻¹ et 49500 g.mol⁻¹ respectivement. La composition molaire de l'unité hydrolysable MASi dans les 3 copolymères est identique et égale à 14%. Les résultats de la perte de masse des vernis (Figure IV-24a) montrent une prise en masse après un mois d'immersion. Cette prise de masse peut être due à plusieurs phénomènes : la diffusion de Fick (sans interaction de l'eau avec les groupements chimiques), l'absorption d'eau par des interactions entre l'eau et le polymère et l'eau libre qui remplit les volumes libres du système. La prise en masse est plus importante pour le copolymère MB6 qui a la masse molaire la plus élevée dans cette série de copolymères. La différence de la prise en masse après un mois d'immersion entre le MB6 et les deux autres est d'environ 2%. Au bout d'un mois, la perte de masse augmente avec la même vitesse pour les trois copolymères bien que la masse molaire de ces derniers soit différente. La perte de masse pourrait être due à une érosion du revêtement suite à l'hydrolyse des unités MASi ou à un relargage de molécules de faibles masses molaires comme le *tert*-butyldiméthylsilanol formé pendant l'hydrolyse des unités MASi ou le dérivé bis(*tert*-butyldiméthyl)siloxane. Etant donné que le taux d'unités MASi est faible, nous pensons que le nombre de sites hydrophiles COO⁻ est trop faible pour permettre la solubilisation de chaînes polymères dans le milieu environnant.

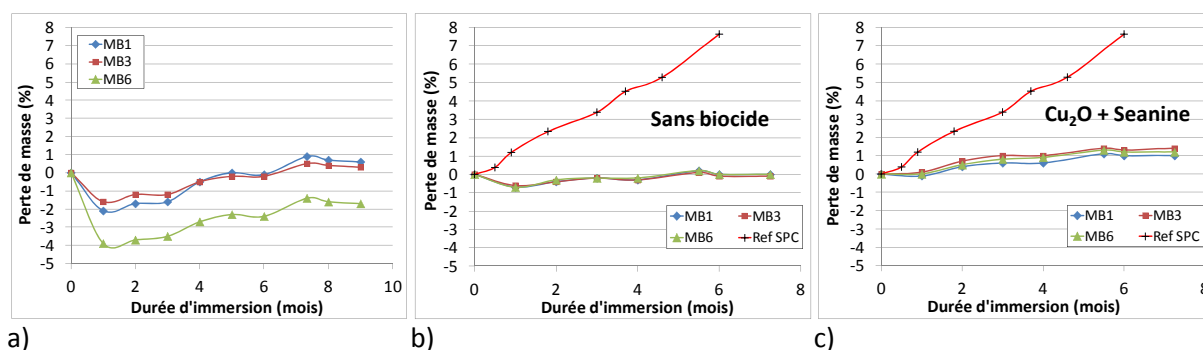


Figure IV-24. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle, des revêtements à base de copolymères P(MASi-stat-BMA), (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

Pour les revêtements formulés sans biocide, il apparaît également une augmentation de masse de 1% après un mois d'immersion (Figure IV-24b). La perte de masse des trois revêtements est de ~1% pendant 6 mois alors que celle du revêtement SPC de référence est de ~8%. D'ailleurs, l'évolution de la perte de masse du revêtement SPC de référence est linéaire. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les revêtements formulés avec biocides (Figure IV-24c), sauf que la perte de masse apparente de ces échantillons est proche de 0% après 1 mois d'immersion. La vitesse de perte de masse des vernis est plus élevée que celle des revêtements formulés pendant une durée allant du deuxième au septième mois d'immersion.

3.5.2. Vernis et revêtements formulés à base de copolymères diblocs

Il est rappelé qu'il y a trois séries de copolymères diblocs : MCMBz, MC1MBz, et MC3MBz. La masse molaire du bloc PDMS dans les copolymères est respectivement de 1500 g.mol^{-1} , 5500 g.mol^{-1} et 10500 g.mol^{-1} . La Figure IV-25 présente l'évolution de l'érosion des vernis et des revêtements formulés à base de MCMBz, alors que la Figure IV-26 et la Figure IV-27 montrent respectivement l'évolution de l'érosion des vernis et des revêtements formulés à base de MC1MBz et MC3MBz.

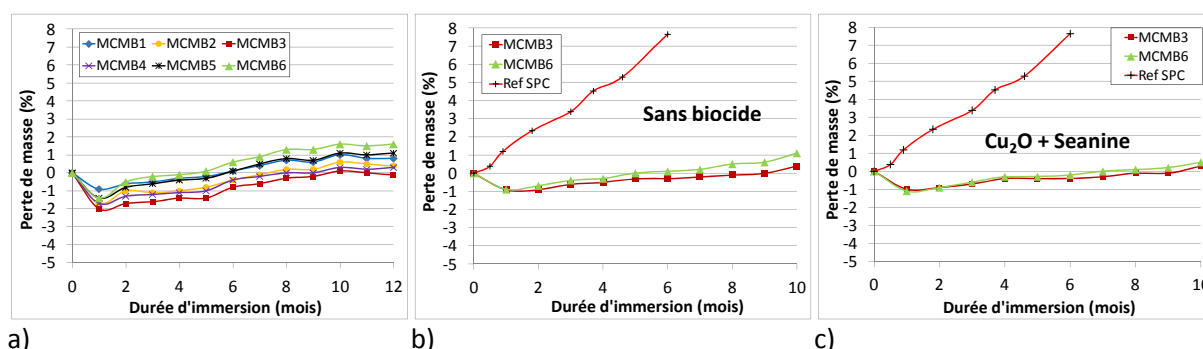


Figure IV-25. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MCMBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

De même que la série MBz, les vernis à base de copolymères MCMBz montrent une prise en masse de 1% à 2% après 1 mois d'immersion. Quelle que soit la masse molaire des copolymères, la

vitesse de perte de masse est similaire et constante pendant une période allant du deuxième au dixième mois d'immersion. Une augmentation légère de la masse des échantillons a été observée après 10 mois d'immersion. Ce phénomène a été expliqué ci-dessus, dans la partie 3.5.1. Les revêtements formulés montrent également une perte de masse apparente jusqu'à 10 mois d'immersion (Figure IV-25b, c) mais plus faible que la référence SPC.

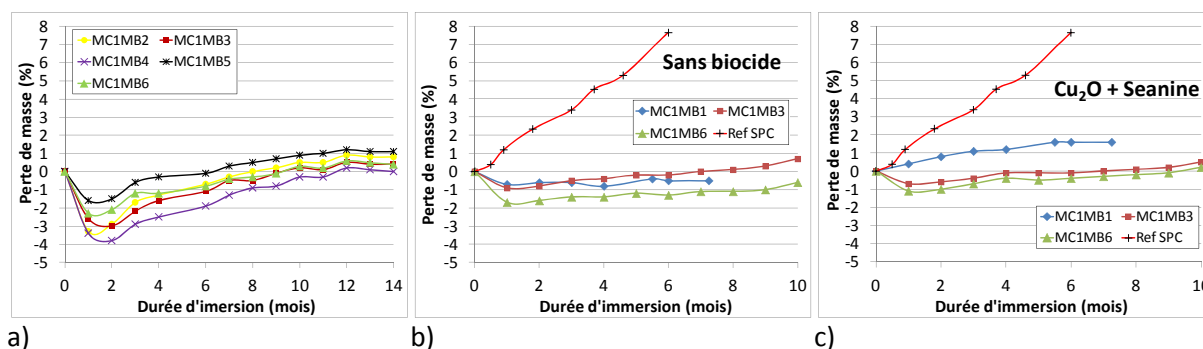


Figure IV-26. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MC1MBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

La Figure IV-26a montre l'évolution de la perte de masse des liants MC1MBz en immersion. Comme il y a eu écaillage du liant polymère MC1MB1 pendant l'immersion, le résultat n'est pas présenté ici. Une augmentation de la masse des vernis, même après 2 mois d'immersion, est observée. Par la suite, l'érosion est visible jusqu'à 12 mois. La sorption d'eau initiale dans ce cas est plus élevée que dans le cas de la série MCMBz. Par comparaison aux vernis, la prise en masse des revêtements formulés est moins importante après 1 mois d'immersion. En particulier, l'érosion du revêtement formulé avec biocides à base de MC1MB1 est visible même au cours du premier mois d'immersion (Figure IV-26c). Cela peut s'expliquer par la mobilité des chaînes polymères due à l'effet plastifiant du Sea-NineTM211. Cet effet a été abordé dans la partie 2.2 de ce chapitre. Comme les chaînes polymères sont plus mobiles, les produits hydrolysés peuvent être relargués plus facilement du revêtement. Ce phénomène n'a pas été observé sur les revêtements formulés avec biocides à base de MC1MB3 et MC1MB6 car la masse molaire et la rigidité du bloc méthacrylique dans ces copolymères sont plus élevées que celles dans MC1MB1. Le revêtement à partir du copolymère MB1 sans PDMS ne présente pas non plus ce phénomène d'érosion dès les premiers temps d'immersion car les chaînes polymères sont plus rigides ($30^{\circ}\text{C} < T_g < 45^{\circ}\text{C}$) et est moins affecté par l'effet plastifiant du Sea-NineTM211 sur le bloc PDMS.

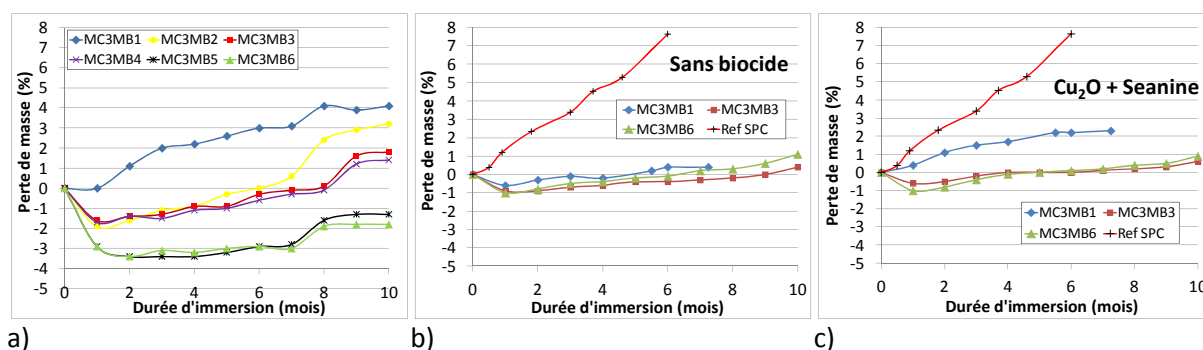


Figure IV-27. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MC3MBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

Les vernis de la série MC3MBz se divisent en trois groupes (Figure IV-27a). Le premier groupe ne contient que le MC3MB1 (57% PDMS). Ce liant ne montre pas de perte de masse dans le premier mois d'immersion, mais à partir du deuxième mois, la masse de l'échantillon diminue continuellement. La perte de masse apparente observée après 8 mois d'immersion est d'environ 4%. Il est rappelé qu'il n'y a que 8% en masse de MASi dans ce copolymère et que le revêtement est très mou. Donc, il est supposé que la perte de masse en immersion de cet échantillon vient de l'élimination des chaînes polymères hydrolysées et du *tert*-butyldiméthylsilanol ou du dérivé bis(*tert*-butyldiméthyl)siloxane issus de l'hydrolyse. Le deuxième groupe, comprenant les copolymères MC3MB2 (39% PDMS), MC3MB3 (31% PDMS) et MC3MB4 (26% PDMS), avec des masses molaires intermédiaires, voient leur masse augmenter (~ 2%) dans le premier mois d'immersion et la perte de masse a lieu par la suite avec une vitesse intermédiaire entre le premier et le troisième groupe. La perte de masse est plus importante au cours du huitième mois pour le MC3MB2 et du neuvième mois pour le MC3MB3 et le MC3MB4. Le troisième groupe comprend le MC3MB5 (23% PDMS) et le MC3MB6 (18% PDMS) qui présentent une prise en masse de plus de 3% après 2 mois d'immersion. Ces deux copolymères ont la masse molaire la plus élevée de cette série. La masse des échantillons diminue légèrement durant les mois suivants, avec une perte de masse plus importante pendant le huitième mois d'immersion. L'évolution de la perte de masse des 3 groupes est similaire pour les revêtements formulés sans biocide (Figure IV-27b). Pour les revêtements formulés avec biocides (Figure IV-27c), la différence de l'évolution de la perte de masse du revêtement à base de MC3MB1 par rapport aux deux autres groupes peut s'expliquer de la même façon que dans le cas de MC1MB1, à savoir par l'effet plastifiant du Sea-Nine™211. L'érosion des revêtements formulés en mode statique est visible pour une durée minimale de 10 mois.

3.5.3. Vernis et revêtements formulés à base de copolymères triblocs

L'évolution de la perte de masse des vernis et des revêtements formulés à base des 3 séries de copolymères triblocs MC9MBz, MC5MBz et MC7MBz est respectivement présentée dans les Figure IV-28 à Figure IV-30. Généralement, une prise en masse est observée après 1 mois d'immersion suivie d'une érosion pour tous les revêtements. L'érosion apparente des revêtements formulés est de 1% à 2% après 10 mois. Cette érosion est observée sur dix mois au minimum. Les revêtements formulés avec biocides à base de MC5MB1 et de MC7MB1 s'érodent comme les revêtements formulés avec biocides à base de MC1MB1 et de MC3MB1.

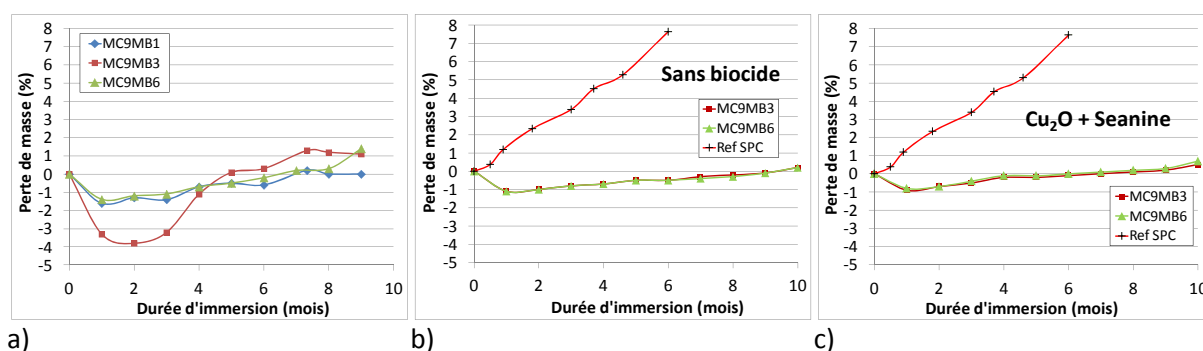


Figure IV-28. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MC9MBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

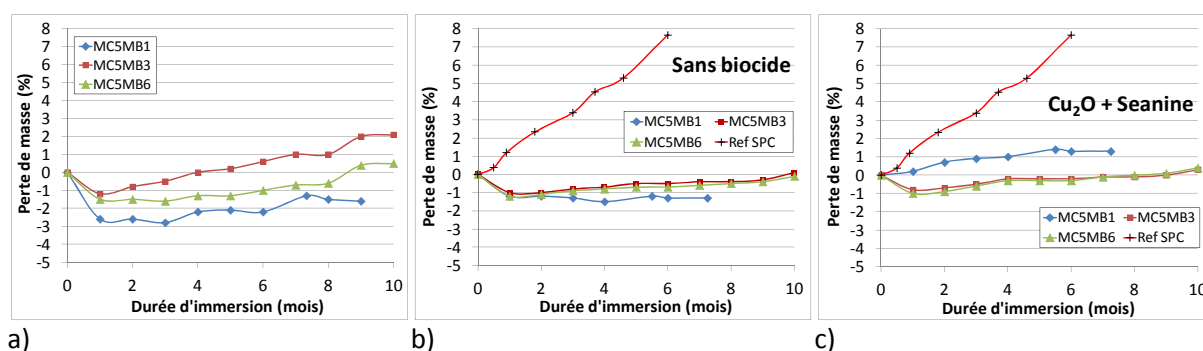


Figure IV-29. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MC5MBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides.

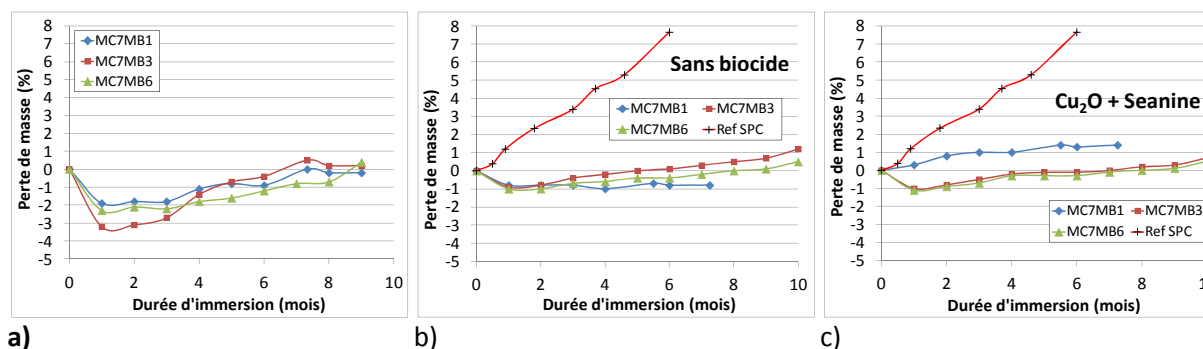


Figure IV-30. Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères MC7MBz, (a) vernis, (b) revêtements formulés sans biocide, et (c) revêtements formulés avec biocides

3.5.4. Bilan

Pour les propriétés d'érosion, deux comportements différents sont rencontrés. Les revêtements formulés avec biocides à base des copolymères MCyMB1 (MC1MB1, MC3MB1, MC5MB1, MC7MB1) montrent une érosion dès le premier mois d'immersion en eau de mer artificielle. Les autres vernis (sauf MC3MB1) et revêtements formulés présentent un gonflement après 1 mois d'immersion suivie d'une perte de masse. Un comportement similaire a été observé pour des vernis à base de copolymères greffés porteurs de chaînes de PDMS latérales (1k et 5k) à 50% en masse de PDMS.⁴ Ce phénomène peut-être associé à l'accumulation de l'eau au sein du film au cours du premier mois et la non-élimination de cette dernière lors de l'étape de séchage avant pesée. Par la suite, la perte de masse peut être associée à l'hydrolyse des unités SiMA et le relargage de molécules issues de l'hydrolyse. Aucun test de lixiviation ou d'analyse des molécules relarguées n'a été effectué pour confirmer ce point. Toutefois, la perte de masse obtenue dans cette étude est une perte de masse apparente plutôt qu'une perte de masse vraie car la perte de masse peut être compensée par un gonflement du revêtement par l'eau. Lorsqu'une perte de masse est mesurée, la dégradation ou l'érosion est le phénomène prépondérant.

La vitesse d'érosion des vernis et des revêtements formulés étudiés est beaucoup plus faible que celle du revêtement SPC de référence. Aucune différence notable n'a été observée dans le comportement des copolymères en fonction de la longueur de la chaîne de PDMS, de la masse molaire totale du copolymère, de l'architecture du copolymère (dibloc ou tribloc) et de la composition du copolymère.

4. PROPRIÉTÉ ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE *IN VITRO*

4.1. Test d'anti-adhésion bactérienne

Au sein du laboratoire, un test d'anti-adhésion bactérienne adapté aux revêtements a été développé dans des microplaques 96 puits. Dès 2006, un premier protocole a été mis au point pour étudier l'activité des revêtements sur l'inhibition de la croissance de bactéries marines et sur l'inhibition de l'adhésion et de la croissance de micro-algues marines en phase benthique. Ce test réalisé dans des microplaques 96 puits en polystyrène (PS) a permis de mettre en évidence l'activité inhibitrice de revêtements à base de polymères porteurs de groupes ammoniums tertiaires^{12,13} et de revêtements à base de copolymères diblocs méthacrylates de tri-alkylsilyle.¹⁴ Pour cela, des coupons de films PVC revêtus de peinture à tester étaient déposés au fond des puits d'une microplaque en PS

transparente. Par la suite, le test a été orienté vers un test d'anti-adhésion bactérienne. Ce test, préalablement développé par IFREMER pour le criblage de molécules actives,¹⁵ a été adapté aux revêtements anti-salissures marines. Dans la littérature, les premières études de développement d'un bio-essai anti-adhésion sur revêtements en microplaque ont été réalisées par Stafslie et al.¹⁶⁻¹⁸. L'intérêt d'utiliser une microplaque 24 ou 96 puits est de travailler avec de faibles quantités de peinture/ou polymère et plusieurs revêtements peuvent être analysés en même temps et en réplicats. Jusqu'à 500 revêtements et réplicats peuvent être analysés dès lors que le système est automatisé.¹⁶⁻¹⁸ Une microplaque est considérée comme un système statique, fermé, où aucun fluide ne rentre ou ne sort pendant l'essai.

La quantification des bactéries est réalisée par un marquage de ces dernières associé à des mesures en spectrophotométrie. Les systèmes et protocoles en microplaques sont aujourd'hui très largement utilisés pour l'étude des biofilms et pour le criblage de l'activité anti-adhésion de molécules actives tels que les biocides.¹⁹ Un des marqueurs le plus couramment utilisé et choisi dans cette thèse, est le cristal violet (CV). La coloration au cristal violet a été décrite pour la première fois par Christensen et al.²⁰. Le cristal violet est une petite molécule qui diffuse à travers les membranes bactériennes et pénètre à l'intérieur des bactéries pour se complexer aux molécules chargées négativement. D'autres marqueurs tels que des fluorochromes peuvent être également utilisés tels que le 4',6'-diamidino-2-phénylindole (DAPI),¹⁵ ou le SYTO®61 et SYTO® 13.²¹ Le DAPI est connu pour être plus spécifique et de sensibilité plus élevée²² que le cristal violet. Ces fluorochromes sont connus pour se fixer sur l'ADN des bactéries. Le cristal violet est quant à lui plus économique. Stafslie et al.^{16,17} ont notamment utilisé le cristal violet pour quantifier les bactéries adhérentes à la surface des revêtements déposés dans des microplaques.

Tout microorganisme présente une courbe de croissance dans un milieu donné. Deux souches de bactéries marines récoltées sur des surfaces immergées dans la rade de Toulon en 2008 et 2010 ont été utilisées.^{19,23}

Le choix de ces deux bactéries, nommées TC8 et TC11 (TC pour Toulon Collection), repose sur leur différence de taxonomie (annexe 4). La bactérie TC8 appartient à la classe des γ -proteobacteria, rattachées à l'ordre des Alteromonales. La bactérie TC11 appartient au genre *Shewanella*.²⁴ Ces deux souches sont sélectionnées pour leur probable différence de sensibilité vis-à-vis des revêtements testés.

La réalisation du bio-essai sur revêtement nécessite de connaître la phase optimale d'adhésion, le temps d'ensemencement et la densité d'ensemencement. Les paramètres utilisés sont issus de travaux antérieurs réalisés au laboratoire. L'ensemencement de la microplaque a été réalisé avec des bactéries où leur phase de croissance se situe dans la phase stationnaire pour éviter toute multiplication de bactéries au cours de l'essai. Afin d'augmenter leur capacité à adhérer, les bactéries

sont mises dans un état de stress car elles sont introduites dans un milieu pauvre en carbone (eau de mer artificielle ASW). Le temps d'adhésion a été fixé à 15 h pour la TC8 et 15 h pour la TC11. La densité optimale d'ensemencement a été fixée à 0,25.

Les deux souches ne présentent pas les mêmes capacités d'adhésion sur le fond des puits, le taux d'adhésion sera calculé à partir d'un « témoin positif », le polystyrène (PS).

Aucun test de toxicité n'a été réalisé. Des précédentes études menées sur des peintures AF commerciales ont mis en évidence une adsorption non spécifique du DAPI sur ces dernières. Ainsi, le cristal violet a été utilisé en tant que marqueur pour quantifier les bactéries adhérees. L'utilisation du cristal violet nécessite cependant une étape d'extraction de ce dernier adsorbé sur les bactéries adhérees et le transvasement de cette solution d'extraction pour une lecture de la densité optique de cette dernière. Il est ainsi possible d'estimer le taux d'adhésion des bactéries sur revêtements en réalisant simultanément le bio-essai sur un témoin d'adhésion.

Dans notre étude, les effets d'inhibition de l'adhésion de bactéries marines ont été mesurés sur les vernis et les revêtements formulés déposés au fond des puits d'une microplaque 96 puits en polypropylène (PP) noir à fonds plats. L'utilisation d'une microplaque en PP noir permet d'éviter toute dissolution de la plaque lors de l'ajout de la peinture liquide dans les puits. Contrairement au PS, le PP ne se dissout pas dans le solvant des peintures qui est principalement du xylène ou du toluène dans notre cas. De plus, l'adhésion des bactéries sur les parois des puits en PP est négligeable. L'énergie libre de surface du PP est faible ($20 - 25 \text{ mJ.m}^{-2}$) avec une composante polaire nulle, ce qui permet toute élimination des bactéries lors des étapes de rinçage avant marquage au CV.

4.2. Activité anti-adhésion bactérienne des vernis et revêtements formulés

Les vernis et les revêtements formulés à base de copolymères diblocs et triblocs des séries MCyMB1 ont montré un comportement intéressant au niveau de leur maintien de l'hydrophobie au cours d'une immersion prolongée dans l'eau de mer artificielle. Ainsi, leur activité anti-adhésion bactérienne a été évaluée *in vitro*. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-31. Une analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs avec interaction a été réalisée pour mettre en évidence la significativité des différences observées sur l'adhésion des bactéries marines. La variable est le taux d'adhésion et les deux facteurs sont les souches de bactéries et le revêtement.

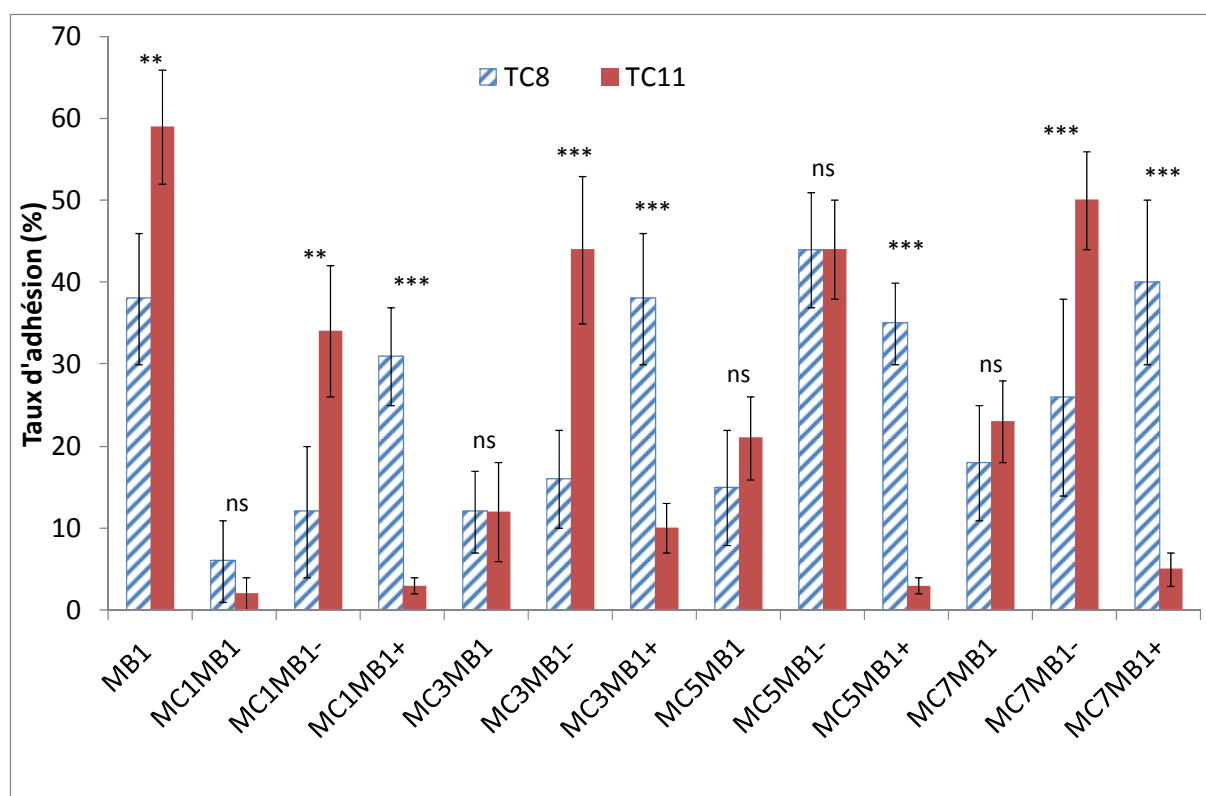


Figure IV-31. Taux d'adhésion (%) (en microplaque 96 puits) obtenus pour les deux souches de bactéries marines (TC8 et TC11) avec les vernis et les revêtements formulés, avec (+) et sans biocides (-), à base de copolymères diblocs (MC1MB1, MC3MB1) et triblocs (MC5MB1, MC7MB1). MC1 et MC5 correspondent aux macro-CTAs PDMS5k mono et di-fonctionnels. MC3 et MC7 correspondent aux macro-CTAs PDMS10k mono et di-fonctionnels. Les barres de l'histogramme représentent la valeur moyenne du taux d'adhésion. La barre d'erreur représente $\pm \sigma$. Résultats traités par une ANOVA à deux facteurs. ** = $P < 0,01$; ns (non significatif) = $P > 0,05$; *** = $P < 0,001$.

Trois points ressortent de cette analyse de la variance :

- l'effet de la nature du revêtement affecte significativement le taux d'adhésion ($p < 0,0001$),
- l'effet du couple bactérie/revêtement est très significatif sur le taux d'adhésion ($p < 0,0001$).
- bien que statistiquement on n'ait pas d'effet de la souche sur la réponse ($p < 0,278$), une différence apparaît toutefois clairement sur la Figure IV-31 et sur la Figure IV-32.

Autrement dit, pour une souche donnée, l'ajout du bloc PDMS et la formulation avec ou sans biocides sont deux paramètres qui ont un effet significatif sur le taux d'adhésion des bactéries marines. La Figure IV-32A et la Figure IV-32B présentent les résultats en définissant des groupes de revêtements dont les différences de taux d'adhésion ne sont pas significatives, notifiés par des lettres.

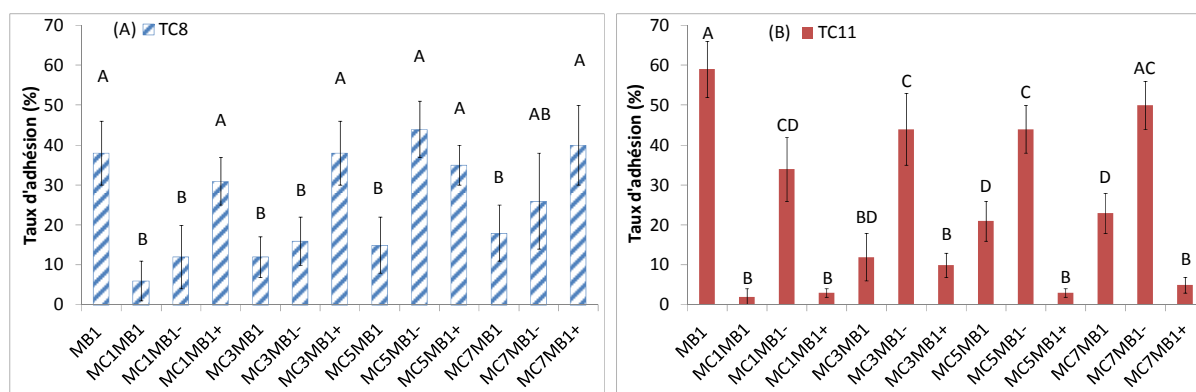


Figure IV-32. Taux d'adhésion (%) (en microplaque 96 puits) obtenus pour (A) TC8 et (B) TC11 avec les vernis et les revêtements formulés, avec (+) et sans biocides (-), à base de copolymères diblocs (MC1MB1, MC3MB1) et triblocs (MC5MB1, MC7MB1). MC1 et MC5 correspondent aux macro-CTAs PDMS5k mono et di-fonctionnels. MC3 et MC7 correspondent aux macro-CTAs PDMS10k mono et di-fonctionnels. Résultats traités par une ANOVA à deux facteurs. Chaque barre correspond à la valeur moyenne du taux d'adhésion, la barre d'erreur représente $\pm \sigma$. Les lettres correspondent aux revêtements dont l'activité n'est pas significativement différente, avec une valeur de $p > 0,05$.

Le premier résultat observé concerne les revêtements du groupe B qui présentent de bonnes propriétés anti-adhésion bactérienne avec une meilleure activité vis-à-vis de TC11. Avec la bactérie TC8, deux groupes se distinguent :

- un groupe A comprenant le liant MB1 sans PDMS et les formulations avec les copolymères à blocs formulés avec biocides (+), associé à une faible efficacité sur l'adhésion bactérienne,
- un groupe B comprenant les copolymères à blocs sous forme de vernis et formulés sans biocides (-), associé à une bonne efficacité sur l'adhésion bactérienne.

Avec la bactérie TC11, quatre groupes se distinguent :

- un groupe A ne comprenant que le copolymère MB1 sans PDMS, associé à une faible activité anti-adhésion,
- un groupe B composé des vernis à base des copolymères diblocs sous forme de vernis (et plus spécifiquement le copolymère dibloc MC1MB1) et les revêtements formulés avec biocides (+), avec une excellente activité anti-adhésion,
- un groupe C comprenant les revêtements sans biocides (-), associé à une activité anti-adhésion moyenne,
- et un groupe D composé des vernis comprenant principalement les copolymères triblocs sous forme de vernis, associé à une bonne efficacité sur l'adhésion bactérienne.

Ces résultats mettent en évidence que les vernis à base des liants hybrides sont d'excellents candidats pour limiter l'adhésion de bactéries marines.

La perte d'activité lorsque les copolymères à blocs sont formulés sans biocides (-) peut être expliquée par une augmentation de la rugosité des revêtements formulés (exemple donné sur les

échantillons à base de MC5MB1 dans le Tableau IV-2). Les profils de rugosité mettent également en évidence une fréquence élevée des pics sur les revêtements formulés (Figure IV-33).

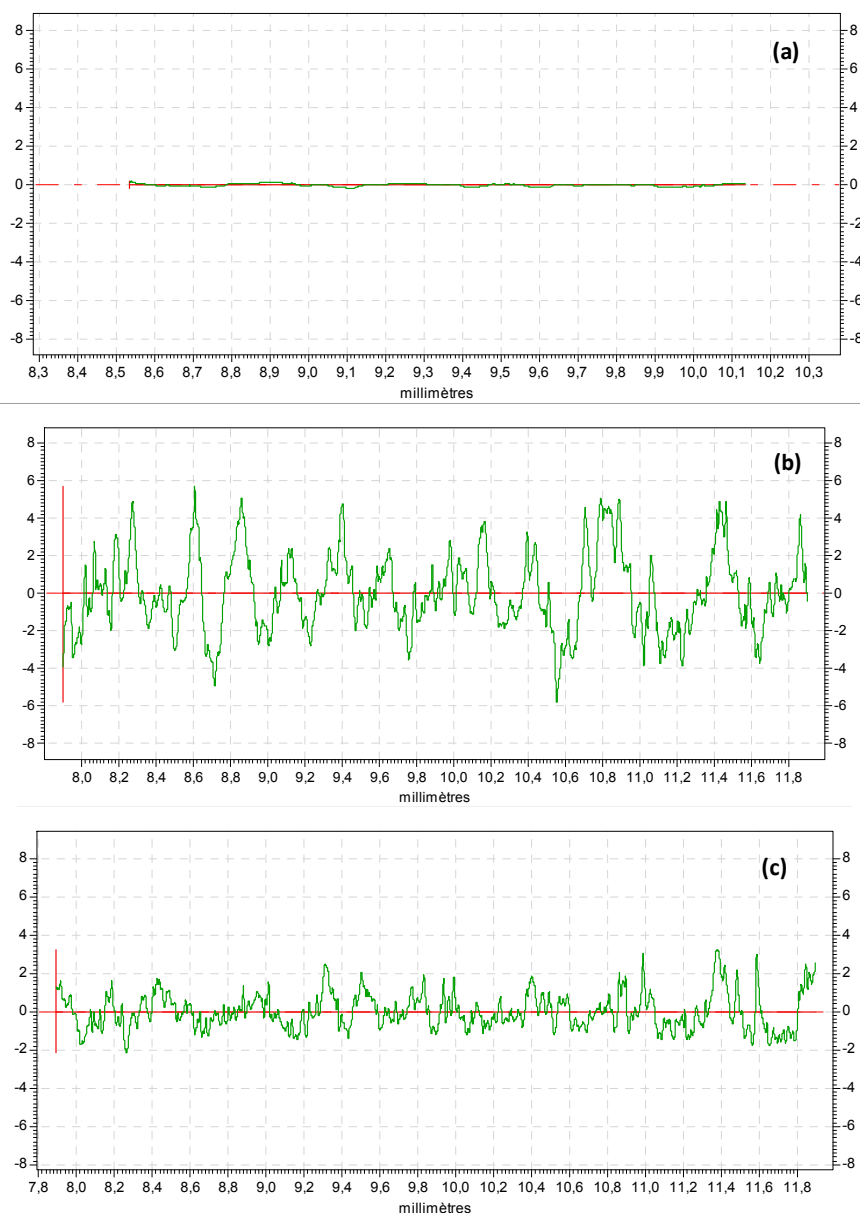


Figure IV-33. Profils de rugosité obtenus sur (a) le vernis et les revêtements formulés (b) sans et (c) avec biocides à base de MC5MB1.

L'ajout de biocides (Cu_2O et Sea-NineTM211) conduit à une augmentation significative d'activité anti-adhésion spécifiquement vis-à-vis de la souche TC11. La sensibilité de ces deux souches semble différente vis-à-vis des biocides.

Les efficacités de nos revêtements avec biocides sont plus faibles que celles rapportées avec des peintures anti-salissures marines commerciales de type SPC vis-à-vis de la souche TC8, où des taux d'adhésion compris entre $0,7\% \pm 0,8\%$ et $6,8\% \pm 1,8\%$ ²¹ ont été obtenus. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces peintures commerciales sont composées de cocktails de biocides qui comprennent des taux de biocides supérieurs et notamment des taux de Cu_2O compris entre 25% et 50%.

En bilan, les vernis à base de ces nouveaux copolymères PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) sont les plus efficaces contre l'adhésion de ces deux souches de bactéries marines.

5. ÉVOLUTION DES ACTIVITÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS EN IMMERSION STATIQUE *IN SITU*

Les essais d'immersion en milieu naturel ont été réalisés dans la rade de Toulon (43° 06' 25" N ; 5° 55' 41" E). Le développement des salissures marines est estimé en utilisant un facteur d'intensité I et un facteur de gravité G selon une adaptation de la norme NF T 34-552 (Sept. 1996).²⁵ L'activité anti-salissures marines est évaluée par un facteur d'efficacité N , tel que $N = \sum I \times G$ (chapitre V, paragraphe 2.2). Suivant le retour d'expériences de notre laboratoire, un revêtement anti-salissure marine est considérée comme efficace si $N \leq N_{tar}^{max}/3$ où N_{tar}^{max} est la valeur maximale obtenue pour une plaque témoin de PVC vierge immergée simultanément. Cette plaque sert de tarage, c'est-à-dire qu'elle permet de mettre en évidence la biodiversité des macro-organismes marins qui peuvent coloniser des surfaces neutres dans cette zone côtière. Des inspections régulières ont été réalisées comprenant des relevés des salissures présentes, du pourcentage de surface recouverte et des défauts mécaniques constatés. Deux plaques par revêtement ont été immergées. Des photographies des plaques revêtues et de tarage ont été réalisées ainsi qu'une estimation visuelle de l'érosion relative du revêtement à l'aide d'un coton-tige (échelle de 0 à 2). Le dispositif d'immersion et le protocole d'inspection sont détaillés dans paragraphe 2.2 du chapitre V.

Les revêtements ont été immergés en août 2012 pour ceux à base de copolymères MCyMB3 et MCyMB6, et en mai 2013 pour ceux à base de copolymères MBz, MCyMB1 (sauf MCMB1 et MC9MB1). Les photographies des revêtements sont présentées en annexe 5 après 2 mois d'immersion pour les vernis et revêtements formulés sans biocide et 7 mois d'immersion pour les revêtements avec biocides. Pour les vernis, aucune mesure d'érosion n'a été réalisée car ces derniers sont transparents.

5.1. Propriétés d'érosion des revêtements au cours de l'immersion *in situ*

En raison de leur faible efficacité anti-salissure, les revêtements formulés sans biocide n'ont été inspectés que les deux premiers mois d'immersion. Pendant cette période, une érosion de facteur 1 a été obtenue pour les revêtements à base des copolymères MC3MB1, MC5MB1 et MC7MB1.

Tous les revêtements formulés avec biocides de la première campagne ne présentent aucune érosion pendant la durée d'immersion. Pour la deuxième campagne, les revêtements à base des copolymères MBz, qui ne contiennent pas de PDMS, ne s'érodent pas. Parmi les revêtements à base des copolymères contenant du PDMS, l'érosion a été constatée pour les revêtements formulés avec biocides à base des copolymères MC3MB1 et MC7MB1 qui contiennent le pourcentage en masse de PDMS le plus haut de 57% (Figure IV-34). L'ensemble des résultats montre que l'érosion ne vient pas de l'hydrolyse des unités MASi mais peut être expliquée par (i) une faible cohésion de ces revêtements due à une faible énergie de cohésion des chaînes PDMS²⁶ et (ii) leur souplesse. Ces deux facteurs favorisent l'élimination par arrachement du revêtement lors de l'application d'une force externe (passage d'un coton-tige sur la surface). Pour le copolymère MC3MB1, cette propriété a aussi été observée lors de la mesure de la perte de masse des revêtements immergés dans l'eau de mer artificielle (partie 3.5.2). Par comparaison avec le revêtement SPC de référence, l'érosion des revêtements formulés à base de MC3MB1 et de MC7MB1 est plus faible.

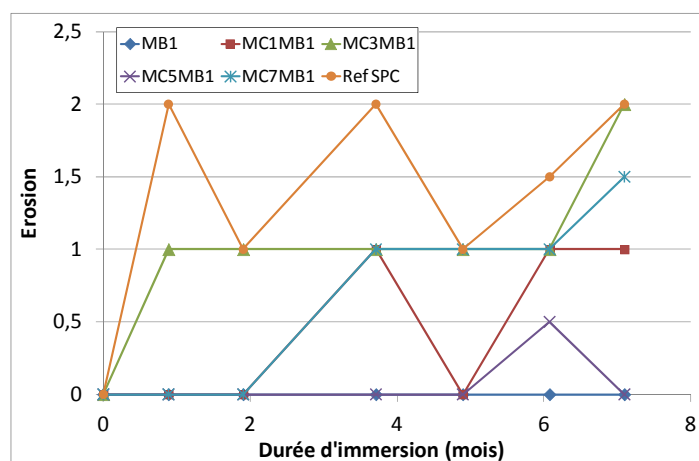


Figure IV-34. Évolution de l'érosion relative au cours du temps pour les revêtements formulés avec biocides à base de copolymères MCyMB1 (sauf MCMB1 et MC9MB1). Ref SPC = revêtement SPC de référence.

L'absence d'érosion pour la majorité des revêtements confirme une fois encore que la quantité d'unités monomères hydrolysables, MASi, est trop faible dans ces copolymères pour que les chaînes polymères hydrolysées puissent être éliminées par solubilisation dans l'eau ou par application d'une faible force externe.

5.2. Propriété « fouling release » des revêtements au cours de l'immersion *in situ*

La propriété dite « fouling release » a été estimée par le passage d'une éponge sur la surface du revêtement. Suivant la quantité et le type de salissure retirée, quatre catégories ont été définies sur une échelle allant de 0 à 3 :

- 0 correspond à une mauvaise propriété « fouling release », même les algues ne sont pas retirées.
- 1 correspond à une propriété « fouling release » moyenne, où les algues sont retirées mais pas les espèces encroûtantes.
- 2 correspond à une bonne propriété « fouling release », où quelques espèces encroûtantes sont retirées mais pas toutes.
- 3 correspond à une très bonne propriété « fouling release », où toutes les salissures marines sont retirées (encroûtantes et non-encroûtantes).

Par analogie avec la propriété d'érosion, tous les revêtements formulés de la première campagne, y compris les vernis, ne montrent pas de propriété « fouling release ». Le même résultat est obtenu avec les revêtements formulés de la deuxième campagne. Pour les vernis de la deuxième campagne, de bons résultats ont été obtenus pour les copolymères MC1MB1, MC3MB1 et MC7MB1 après 2 mois d'immersion (Tableau IV-5).

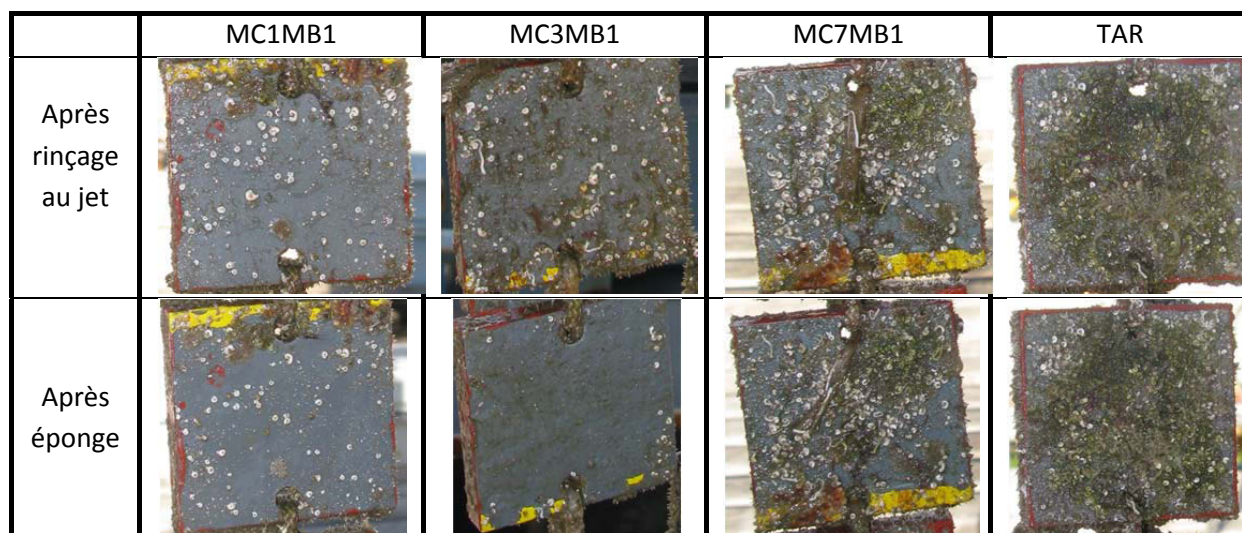
Tableau IV-5. Propriété « fouling release » des vernis de la deuxième campagne après deux mois d'immersion.

Polymère	MB1	MB3	MB6	MC1MB1	MC3MB1	MC5MB1	MC7MB1
Propriété « fouling release »	1	1	0	3	3	0	2

La capacité « fouling release » du vernis MC1MB1 peut être expliquée par la faible valeur d'hystérèse des angles de contact, la valeur élevée de θ_{H_2O} et son maintien lors d'une immersion prolongée dans de l'eau de mer artificielle (partie 3.2.2). Ce résultat a également été reporté dans la littérature pour des revêtements à base de groupes perfluoroalkyles.²⁷ Le vernis à base de MC5MB1 a un pourcentage de PDMS comparable au vernis à base de MC1MB1 et maintient aussi des valeurs élevées de θ_{H_2O} ($\sim 103^\circ$) pendant l'immersion en laboratoire. Toutefois, il ne présente pas la capacité « fouling release » car son hystérèse est plus élevée (partie 3.2.3). Pour le vernis à base de MC3MB1, le passage de l'éponge élimine les espèces encroûtantes de type spirorbes car le revêtement est trop souple et les organismes dits « durs » arrachent facilement le vernis. Donc le résultat obtenu ici ne vient pas vraiment de la propriété « fouling release » mais plutôt d'un départ aisé du vernis sous contrainte. Pour le vernis à base de MC7MB1, il semblerait que la propriété « fouling release » observée ici provienne des mêmes raisons énoncées pour le vernis à base de MC3MB1 car ils présentent les mêmes caractéristiques (la même longueur du bloc PDMS, le même pourcentage de PDMS, la masse molaire du bloc poly(méthacrylate) la plus faible). Le Tableau IV-6 montre que l'effet « fouling release » des vernis à base de MC3MB1 et de MC7MB1 est maintenu jusqu'à 7 mois d'immersion.

Pour le vernis à base de MC1MB1, après le passage d'une éponge, une partie des spirorbes est éliminée. La surface semble rester intacte. Pour le vernis à base de MC3MB1, presque toutes les salissures sont éliminées après le passage d'une éponge. La propriété « fouling release » du vernis à base de MC7MB1 s'estompe après 7 mois d'immersion.

Tableau IV-6. Photographies des vernis de la deuxième campagne après 7 mois d'immersion.



Comme nous l'avons souligné dans le chapitre bibliographique, la propriété « fouling release » est obtenue pour un substrat de faible module d'élasticité ($< 3 \text{ MPa}$) et de faible énergie de surface ($20 - 25 \text{ mJ.m}^{-2}$) ou d'un faible produit $\sqrt{E \times \gamma_c}$.²⁸ Les valeurs de l'énergie de surface initiale des revêtements formulés et des vernis sont inférieures à celle du revêtement FRC de référence (Tableau IV-11 en annexe 3). Mais la valeur du module d'élasticité des vernis ($40-70 \text{ MPa}$) est beaucoup plus élevée par rapport au revêtement FRC de référence qui est de $1,5 \text{ MPa}$ (Tableau III-15 du chapitre III). L'introduction des pigments, des charges dans les revêtements doivent également augmenter leur valeur de E par rapport à celui du vernis correspondant (mesures non réalisées). De plus, au cours d'une immersion, l'énergie de surface (Tableau IV-11 en annexe 3) et le module d'élasticité (Tableau III-15 du chapitre III) des revêtements devraient augmenter en raison de l'hydrolyse des unités MASi dans le copolymère. Par conséquent, l'effet « fouling release » des revêtements formulés devrait être moins bon que celui des vernis correspondants, et devrait diminuer au cours de l'immersion. Dans notre cas, aucun revêtement formulé n'a montré cette propriété « fouling release ».

5.3. Efficacité anti-salissure marine

Deux analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées afin de mettre en évidence un regroupement de revêtements en prenant en compte les variables physico-chimiques et l'efficacité anti-salissure marine *in situ*. Pour les revêtements de la série MCyMB1, l'efficacité anti-adhésion bactérienne *in vitro* a été rajoutée.

L'efficacité anti-salissure marine des revêtements est estimée par le facteur d'efficacité N obtenu lors d'une inspection réalisée après rinçage au jet. Lorsque la valeur de N est élevée, l'efficacité du revêtement est faible. Pour comparer l'efficacité anti-salissure des revêtements entre les deux campagnes, la valeur de N/N_{tar} peut être utilisée. Une corrélation entre N et N/N_{tar} est attendue au sein d'une même campagne d'immersion car les valeurs de N de tous les revêtements sont divisées par la même valeur de N_{tar} . Ce qui est plus surprenant, c'est le maintien de cette corrélation parfaite entre les valeurs de N et N/N_{tar} après 2 et 6 mois obtenues sur des revêtements immergés à deux périodes différentes (Figure IV-35). Autrement dit, la saison d'immersion n'a pas d'influence sur l'efficacité. Ainsi, la normalisation interne n'est pas retenue dans les résultats présentés par la suite. Seules les valeurs de N à 2 et 6 mois sont retenues par la suite afin de différencier les vernis et les revêtements formulés avec et sans biocides.

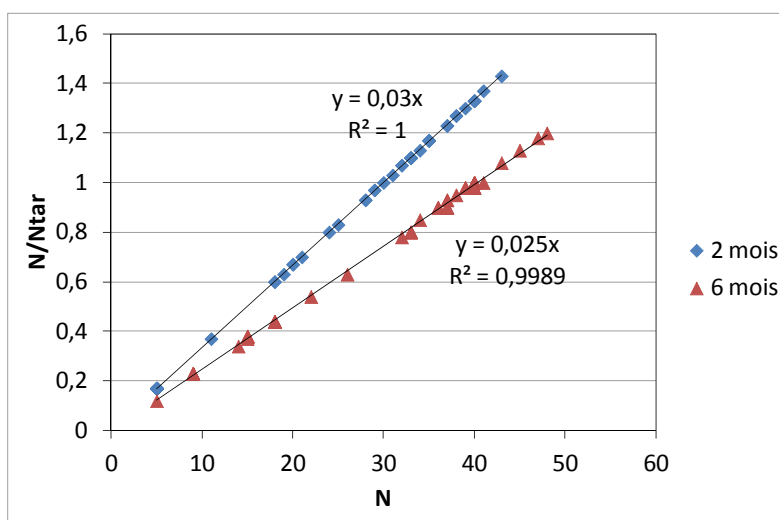


Figure IV-35. Corrélation entre les valeurs N et N/N_{tar} , à 2 mois et 6 mois d'immersion *in situ*, pour l'ensemble des revêtements immergés sur deux années différentes.

5.3.1. Analyse en composantes principales des revêtements MCyMB1

Une première analyse est réalisée à partir des revêtements de la série MCyMB1 et le revêtement MB1 dont les activités ont été étudiées *in vitro* (TC8 et TC11) et *in situ* (facteur N à 2 et 6 mois d'immersion). La matrice de corrélation de Pearson (Tableau IV-7) met en évidence les variables les plus importantes en gras. Sur le cercle de corrélation des variables (Figure IV-36), nous observons

que les variables « activité *in situ* (N 2 mois et N 6 mois) » ont une importance sur la composante F2 et vont dans le même sens que l'activité anti-adhésion bactérienne obtenue avec la souche TC11. Cette première observation est intéressante et met en évidence que la réalisation d'un bio-essai *in vitro* avec la souche TC11 peut permettre un criblage des revêtements en éliminant les moins actifs avant une immersion *in situ*. Les variables physico-chimiques ont une importance sur l'axe F1 avec une co-linéarité entre la teneur massique en PDMS et la valeur de l'angle de contact avec l'eau avant immersion. La masse molaire M_n et l'angle de contact avec l'eau après immersion ont une influence importante sur la dispersion des revêtements et sont en corrélation avec l'effet du taux de PDMS et l'hydrophobie initiale des revêtements. Le coefficient apparent de diffusion de l'eau et la masse d'eau à saturation dans les revêtements ont un effet moindre sur la composante F2.

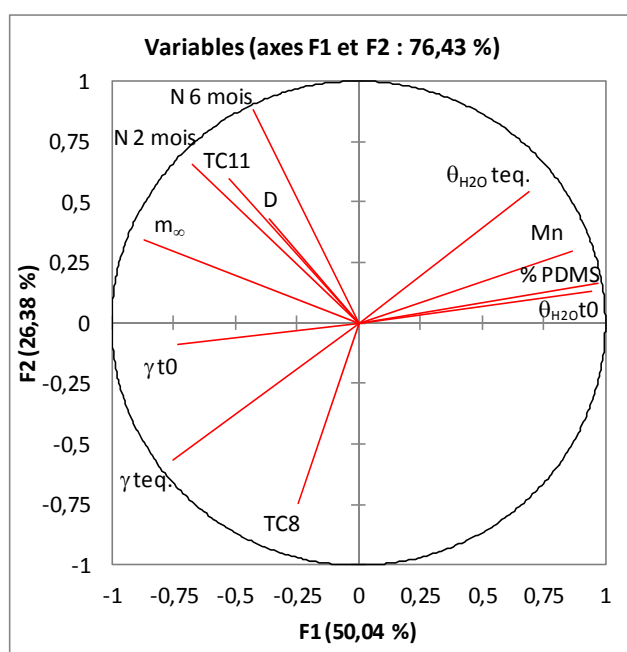


Figure IV-36. Cercle de corrélation des variables selon deux dimensions F1 et F2.

Le tracé « biplot » permet de visualiser la dispersion des données dans un espace à deux dimensions (Figure IV-37). Ici, F1 et F2 représentent plus de 76%. L'analyse en composantes principales sur l'ensemble des revêtements MCyMB1 met en évidence que le groupe des revêtements avec biocides (MCyMB1+) se différencie des autres revêtements par leur composante F2 et donc leur activité importante *in vitro* sur TC11 (faible taux d'adhésion) et *in situ* (faibles valeurs de N). Le vernis à base de MB1 (sans PDMS) est isolé et sort sur l'axe F1. Pour distinguer l'impact des variables physico-chimiques, nous avons réalisé une deuxième analyse ACP en prenant en compte l'ensemble des revêtements et l'ensemble des variables sans les bio-essais *in vitro*.

Tableau IV-7. Matrice de corrélation de Pearson sur les vernis et revêtements à base de copolymères MCyMB1.

Variables	% PDMS	θ_{H_2O} t0	$\theta_{H_2O}(t_{eq.})$	γ t0	γ t _{eq.}	D	m_{∞}	M_n	N (2 mois)	N (6 mois)	TC8	TC11
% PDMS	1											
θ_{H_2O} t0	0,959	1										
θ_{H_2O} t _{eq.}	0,735	0,689	1									
γ t0	-0,701	-0,641	-0,380	1								
γ t _{eq.}	-0,814	-0,793	-0,737	0,691	1							
D	-0,297	-0,358	-0,121	0,361	-0,019	1						
m_{∞}	-0,800	-0,852	-0,398	0,439	0,448	0,370	1					
M_n	0,917	0,782	0,724	-0,744	-0,788	-0,200	-0,546	1				
N(2 mois)	-0,534	-0,466	-0,131	0,434	0,068	0,443	0,769	-0,444	1			
N(6 mois)	-0,269	-0,276	0,139	0,137	-0,190	0,407	0,709	-0,089	0,874	1		
TC8	-0,328	-0,314	-0,670	0,002	0,503	-0,512	0,077	-0,321	-0,215	-0,457	1	
TC11	-0,361	-0,358	-0,086	0,196	0,109	0,036	0,724	-0,180	0,771	0,850	-0,080	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$

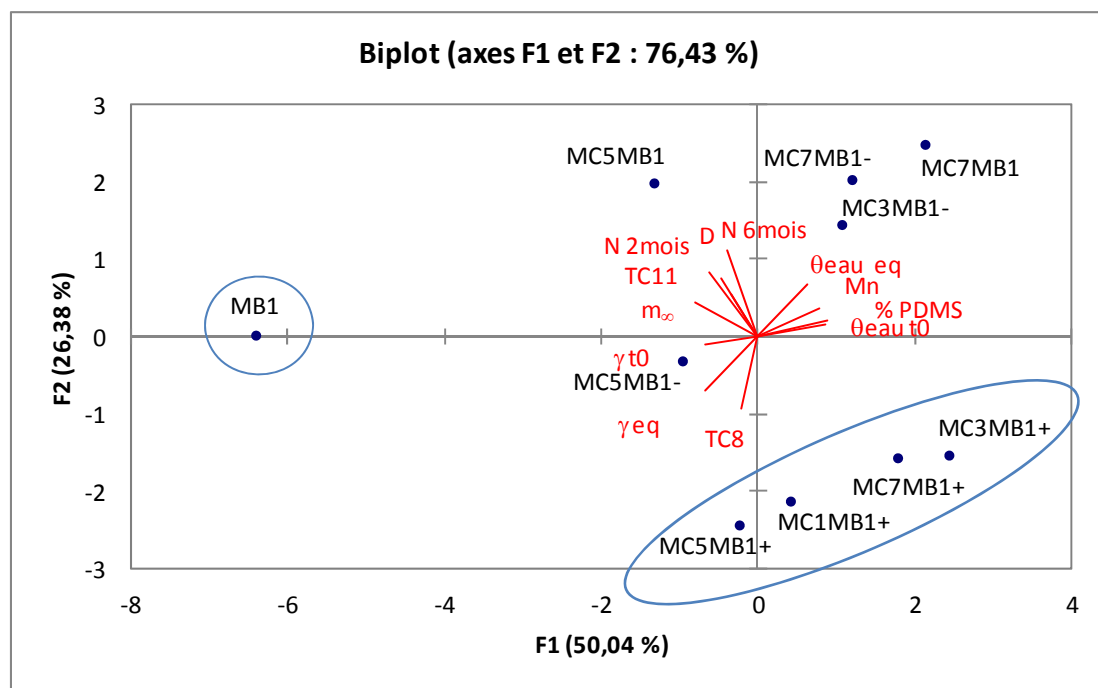


Figure IV-37. Tracé « biplot » obtenu en ACP à partir des revêtements de la série MCyMB1 et du vernis MB1.

5.3.2. Analyse en composantes principales sur la totalité des revêtements

Dans cette analyse, les activités anti-adhésion bactérienne n'apparaissent pas car les tests n'ont pas été réalisés sur l'ensemble des revêtements. En ce qui concerne les activités anti-salissures marines *in situ*, nous avons sélectionné la variable « N 6 mois ». Ce choix repose sur la co-linéarité observée entre les facteurs d'efficacité N à 2 et 6 mois (Figure IV-35). De plus, le choix de retenir la variable « N 6 mois » est dicté par l'objectif attendu d'efficacité à long terme de nos revêtements. Le tracé « biplot » permet de visualiser la dispersion des données dans un espace à deux dimensions (Figure IV-38). Ici, F1 et F2 représentent plus de 63%. L'analyse en composantes principales sur l'ensemble des revêtements met en évidence que le groupe des revêtements avec biocides (+) et avec les copolymères à blocs (à base de PDMS 1k, PDMS 5k et 10k, soit MCMB3, MCMB6, MCyMB3 et MCyMB6) se différencie des autres revêtements par leur composante F2 et donc leur forte efficacité anti-salissure *in situ* (faibles valeurs de N). Leur regroupement dépend également de θ_{H2O} (0 j), γ_s à t_{eq} , et de la masse molaire des copolymères M_n (et notamment du bloc poly(méthacrylate)). Plus la masse molaire du bloc poly(méthacrylate) augmente, plus l'énergie de surface après immersion est élevée. Ceci se traduit par une proportion plus importante de ce bloc « hydrophile » en surface (γ_s à t_{eq} , de MB3 et MB6 sans PDMS varient entre 40 mJ.m^{-2} et 49 mJ.m^{-2} , avec γ_s^P allant de 3 mJ.m^{-2} à 13 mJ.m^{-2} sous forme de vernis et de revêtements formulés). Les valeurs de γ_s^P après immersion, pour les revêtements formulés avec des biocides et à base de copolymères à blocs MCMB3, MCMB6, MCyMB3 et MCyMB6, varient entre 7 mJ.m^{-2} et 11 mJ.m^{-2} .

Les vernis et les revêtements à base de MBz (sans PDMS), et les vernis à base de PDMS1k (MCMBz) forment un deuxième groupe, présentant des efficacités moyennes voire mauvaises. Ces revêtements se regroupent selon les deux variables, γ_s à $t = 0$ et m_∞ . En effet, les revêtements et vernis présentent les valeurs de γ_s initiales et de m_∞ les plus élevées, même pour la série MCMBz avec des teneurs en PDMS ne dépassant pas 5% (comparativement aux séries MCyMBz correspondantes). Ces valeurs de γ_s augmentent au cours du temps avec des valeurs allant de 30-39 mJ.m^{-2} (à $t=0$ j) à 36-45 mJ.m^{-2} (à $t_{eq.}$) pour la série MBz et de 27-30 mJ.m^{-2} (à $t=0$ j) à 33-34 mJ.m^{-2} (à $t_{eq.}$) pour la série MCMBz. L'ajout de biocides favorise l'efficacité anti-salissure pour ce deuxième groupe avec un regroupement pour MCMB3(+) et MCMB6(+) avec le premier groupe.

Un troisième groupe comprend les vernis et les revêtements formulés avec la série des copolymères MCyMB1 à forte teneur en PDMS (> 37 %). Ce groupe se distingue par une faible activité anti-salissure marine au bout de 6 mois malgré le maintien de l'angle de contact au cours de l'immersion (valeurs de $\theta_{H_2O}(t_{eq.})$ élevées et valeurs de $\gamma_s(t_{eq.})$ faibles, avec γ_s^P compris entre 0 et 3 mJ.m^{-2} en majorité). L'ajout de biocides favorise l'efficacité anti-salissure pour ce troisième groupe l'efficacité.

Un quatrième groupe, avec des efficacités moyennes, comprend les vernis à base des copolymères MCyMB3 et MCyMB6, et les revêtements correspondants formulés sans biocide (y compris à base de MCMB3 et MCMB6). Leur efficacité est de même ordre de grandeur que celles des revêtements formulés avec biocides à partir des copolymères MCyMB1. L'effet de la masse molaire du bloc poly(méthacrylate) a un effet sur $\theta_{H_2O}(t_0)$, et γ_s à $t_{eq.}$ et donc sur l'efficacité anti-salissure par une variation d'hydrophilie de surface au cours de l'immersion. Les valeurs de γ_s^P varient de 0-3 mJ.m^{-2} (à $t=0$ j) à 3-12 mJ.m^{-2} (à $t_{eq.}$).

En bilan, pour les revêtements formulés avec biocides, un taux minimal de 3% de PDMS permet d'améliorer l'activité anti-salissure marine *in situ* des revêtements pendant 6 mois. Pour les revêtements formulés sans biocides, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 10%. Pour les vernis, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 18%.

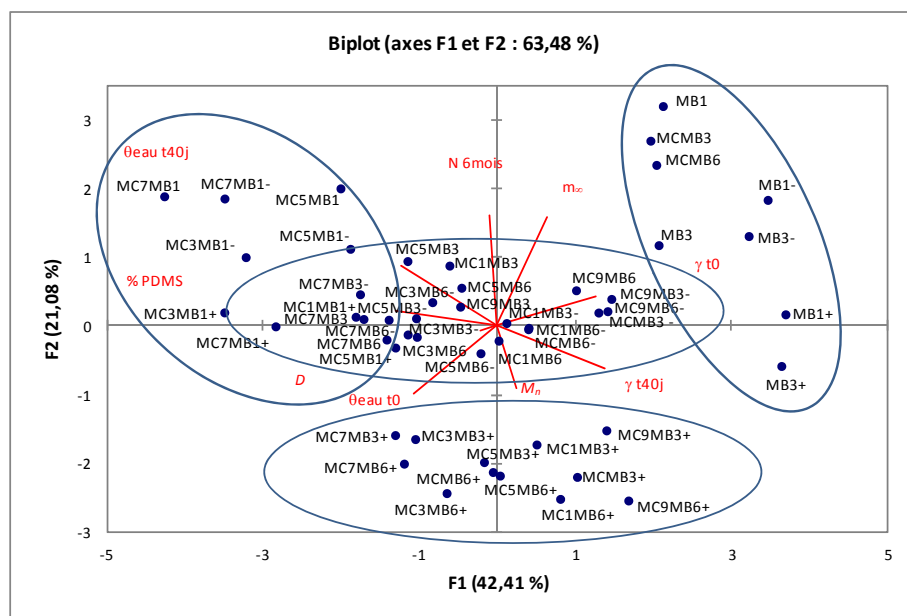
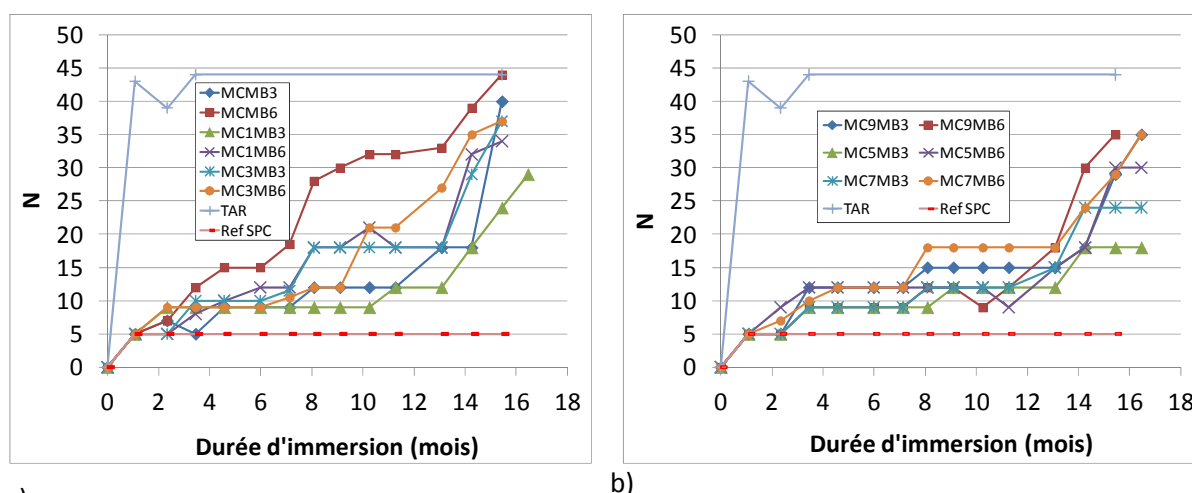
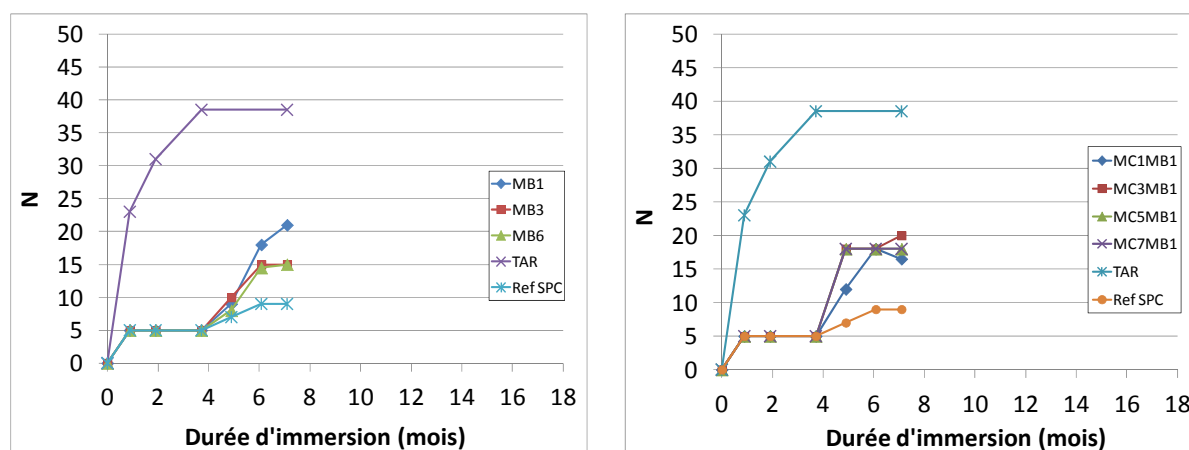


Figure IV-38. Répartition des vernis et revêtements formulés en fonction des différentes variables chimiques, physico-chimiques et N 6 mois par ACP.

Les Figure IV-39 et figure IV-40 présentent l'évolution du facteur d'efficacité N au cours du temps pour les revêtements formulés avec biocides. Les valeurs de N dans ces 4 graphes sont des valeurs moyennes de deux échantillons. Après 7 mois d'immersion, un des deux échantillons a été retiré pour être analysé ultérieurement. Pour le revêtement à base de MCMB6, l'échantillon présentant la meilleure efficacité a été malheureusement retiré. C'est pour cette raison que sa valeur de N augmente fortement après 7 mois d'immersion (Figure IV-39a). Sur la Figure IV-39, aucun effet de la microstructure (dibloc et tribloc) sur N n'est observé pour les revêtements formulés avec biocides.



a) b) Figure IV-39. Évolution du facteur d'efficacité anti-salissure marine (N) au cours du temps pour les revêtements formulés avec biocides à base (a) des copolymères diblocs et (b) des copolymères triblocs de la première campagne.



a) b)
Figure IV-40. Évolution du facteur d'efficacité anti-salissure marine (N) au cours du temps pour les revêtements formulés avec biocides à base (a) des copolymères MBz et (b) des copolymères MCyMBz de la deuxième campagne.

Afin de classer les revêtements avec biocides en fonction de leur durée d'efficacité anti-salissure, une valeur seuil $\frac{N_{\text{tarage}}^{\text{max}}}{3}$ égale à 15 et 13 a été respectivement retenue pour la première et la deuxième campagne. La Figure IV-41 met en évidence une durée d'efficacité plus longue pour les revêtements à base de MCyMB3, et ce quelles que soient l'architecture des copolymères et leur teneur en PDMS. Les revêtements à base de MCyMB6, très efficaces jusqu'à 6 mois, voient globalement leur activité diminuée. Cette diminution d'activité peut provenir d'un appauvrissement en biocides plus précoce à la surface du revêtement par comparaison avec la série MCyMB3. Ces deux familles de revêtement avec biocides n'ont pas montré d'érosion *in situ* en mode statique (mesurée à l'aide d'une coton tige). L'efficacité anti-salissure plus élevée et plus longue de la référence SPC par rapport à nos revêtements peut s'expliquer par (i) une érosion plus forte *in situ* et (ii) une quantité de biocides relargués plus importante qui peut s'expliquer par la forte quantité de biocides utilisée dans cette référence (partie 2.1 de ce chapitre). Des analyses complémentaires d'observation au microscope électronique à balayage de la section des revêtements immergés permettraient de compléter cette discussion et d'expliquer les pertes d'activité sur la durée. En effet, le suivi du profil de concentration de l'élément Cu, de la surface au centre du revêtement, par analyse par rayons X (EDS) permettrait de mettre en évidence les variations d'épaisseur de la couche dépourvue de biocides (appelée Leached Layer dans la partie bibliographique).

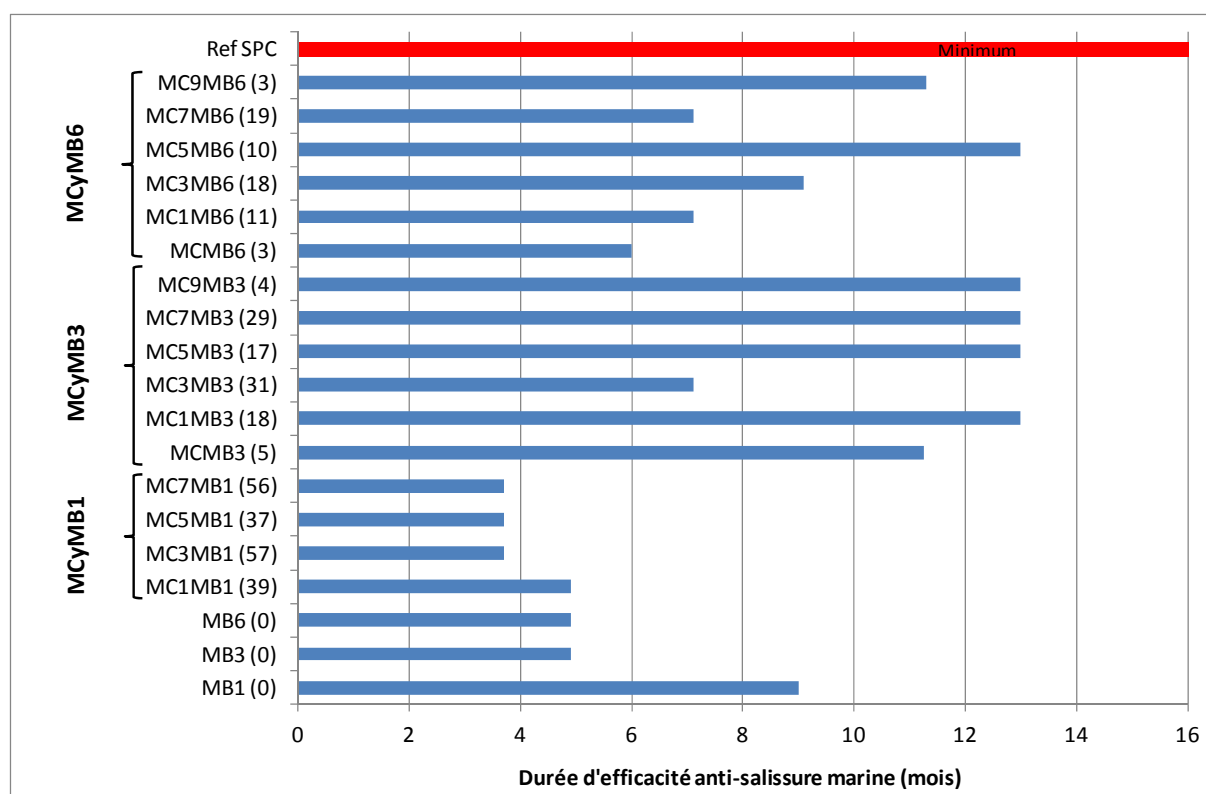


Figure IV-41. Durée d'efficacité des revêtements avec biocides. Les chiffres entre parenthèses sur l'axe horizontal représente le pourcentage en masse de PDMS dans le copolymère.

5.3.3. Distribution des types de salissures sur la surface des revêtements

Les Figure IV-42 à Figure IV-45 présentent le pourcentage relatif des organismes marins présents sur les vernis et les revêtements formulés sans biocide des deux campagnes. Dans un premier temps, il est possible d'observer que le type de salissures marines et leur pourcentage de recouvrement sont presque identiques sur les plaques de tarages de chaque campagne (hormis les hydrides non présents sur le tarage de la deuxième campagne).

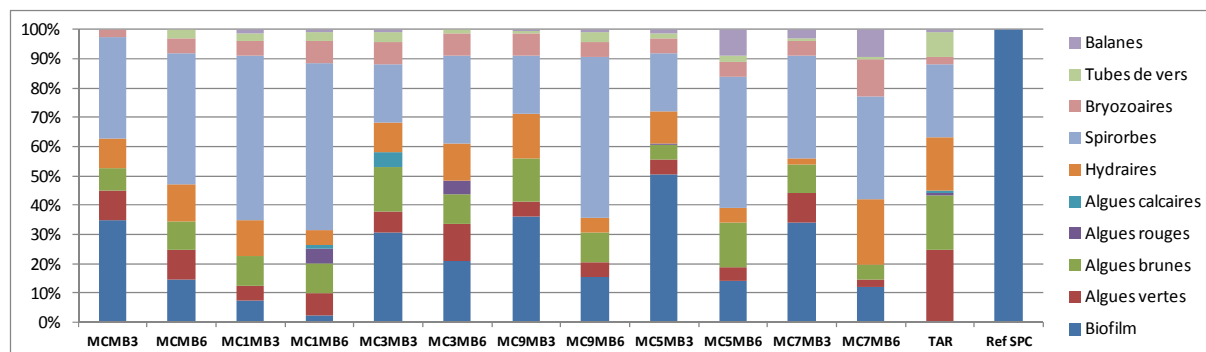


Figure IV-42. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de vernis de la première campagne après 2 mois d'immersion.

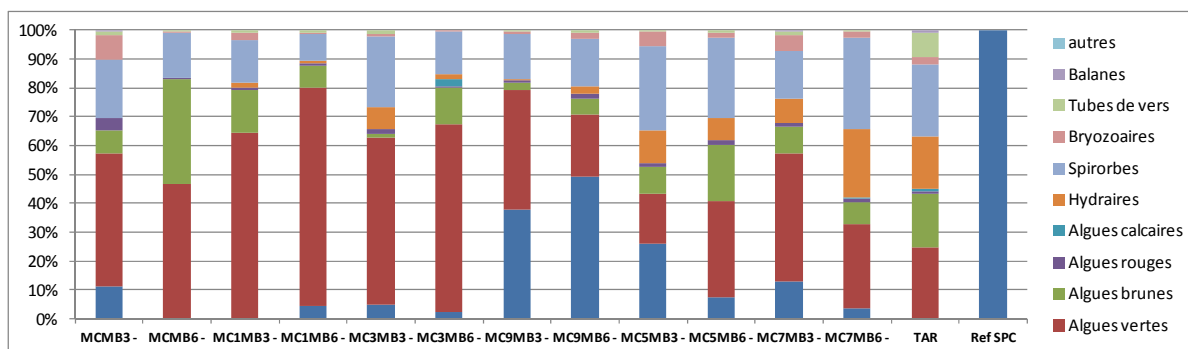


Figure IV-43. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures sans biocide de la première campagne après 2 mois d'immersion.

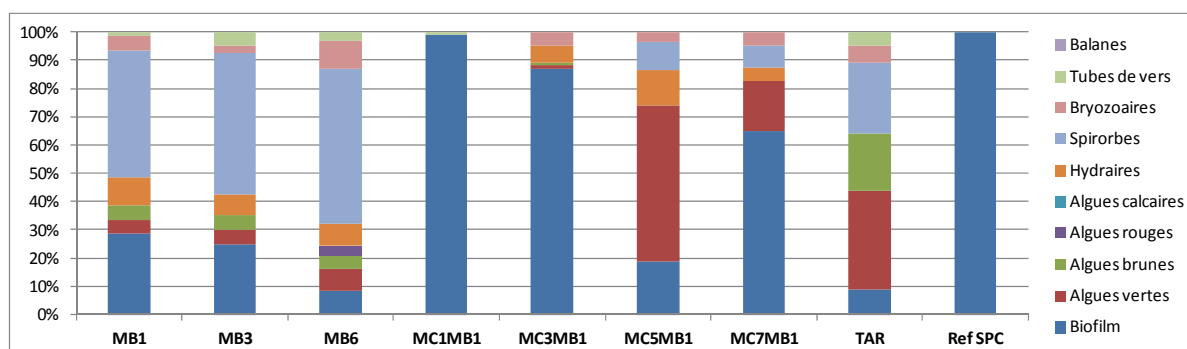


Figure IV-44. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de vernis de la deuxième campagne après 2 mois d'immersion.

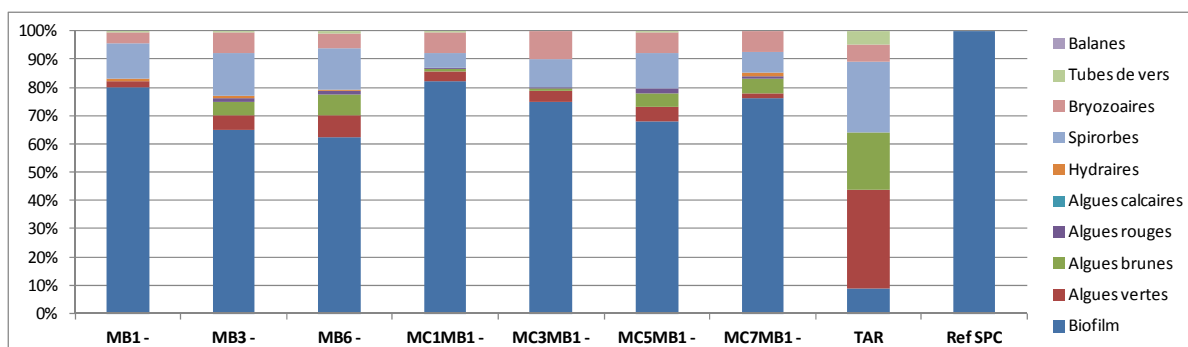


Figure IV-45. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures sans biocide de la deuxième campagne après 2 mois d'immersion.

Dès 2 mois d'immersion, des algues vertes, brunes, des spirorbes, des bryozoaires et des tubes de vers sont visibles. Ces organismes représentent aussi les salissures principales rencontrées sur la surface des revêtements. Cependant, la distribution de ce type d'organismes sur la surface des revêtements est différente par rapport à celle observée sur la surface des plaques de tarage : Il y a moins d'algues vertes mais plus de spirorbes et de bryozoaires sur la surface des vernis (Figure IV-42). Les bryozoaires sont reconnus pour recouvrir les substrats de faible énergie de surface tels que les élastomères silicones. Il est également constaté que la distribution des types de salissures sur la surface des vernis et des revêtements formulés sans biocide est différente. Alors que la surface des vernis présente un pourcentage plus important de spirorbes, la surface des revêtements formulés

sans biocide est plus riche en algues vertes. La rugosité de la surface des revêtements formulés sans biocide favorise peut-être l'installation des algues vertes ou bien leur polarité plus élevée. D'ailleurs, malgré la longueur du bloc PDMS, et donc le pourcentage du PDMS, il semble que les vernis à base des copolymères MCyMB3 présentent un pourcentage de spirorbes plus faible sur leur surface que les vernis à base des copolymères MCyMB6 (Figure IV-42). Donc la quantité relative de spirorbes sur la surface des vernis semble augmenter avec l'augmentation de la longueur du bloc MBz et donc avec la diminution du pourcentage de PDMS. Ceci est confirmé par le résultat obtenu pour les vernis à base des copolymères MBz de la deuxième campagne (Figure IV-44).

Pour la deuxième campagne, la surface des vernis à base des copolymères MBz est principalement recouverte par des spirorbes. La quantité relative de spirorbes augmente en fonction de la longueur des chaînes MBz. Des hydrides apparaissent sur la surface de tous les vernis, sauf pour le vernis à base du copolymère MC1MB1. Ces hydrides n'ont pas colonisé la surface des plaques de tarage et des revêtements sans biocide où leur taux est très faible. La surface des revêtements sans biocide de la deuxième campagne est principalement recouverte par du biofilm, des spirorbes, des bryozoaires, et des algues vertes.

Après 2 mois d'immersion, les revêtements avec biocides sont efficaces avec un dépôt majoritaire de biofilm. Après 7 mois d'immersion, d'autres types de salissures apparaissent tels que les hydrides (Figure IV-46 et Figure IV-47).

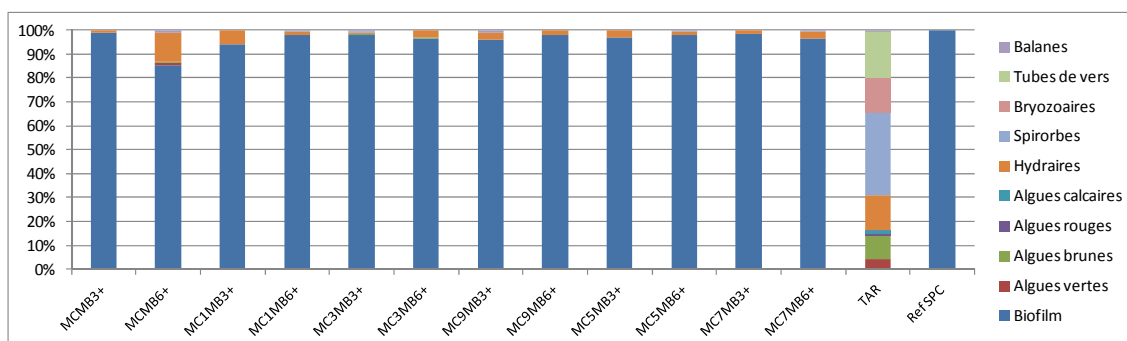


Figure IV-46. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures avec biocides de la première campagne après 7 mois d'immersion.

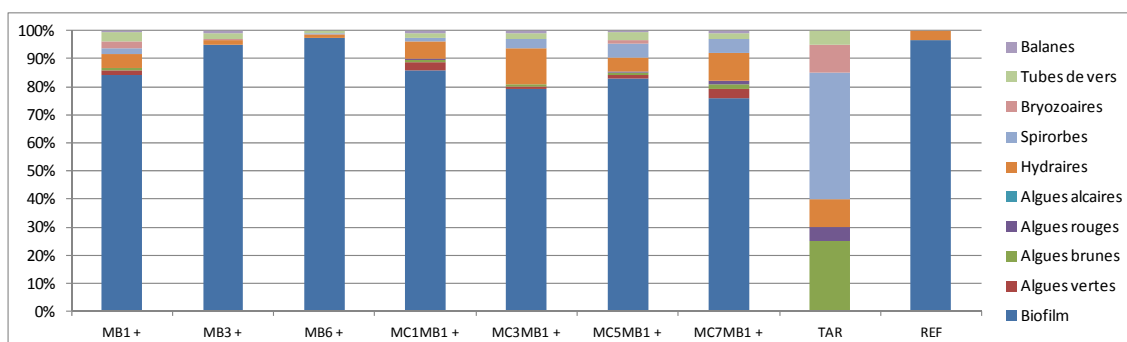


Figure IV-47. Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures avec biocides de la deuxième campagne après 7 mois d'immersion.

6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les propriétés des liants copolymères synthétisés au chapitre II et des peintures formulées à base de ces copolymères ont été étudiées lors d'une immersion dans l'eau de mer artificielle ou *in situ* en Mer Méditerranée.

Les surfaces des deux types de revêtements, formulés avec ou sans biocides, se sont révélées être hydrophobes et présenter de faibles énergies libres de surface, similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour les revêtements de type FRC. Pour les séries de copolymères à blocs MCyMB1 (dont la masse molaire du bloc méthacrylate est respectivement de 5000 et 10000 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs et diblocs), il y a une relation linéaire entre l'angle de contact de l'eau avec le pourcentage de PDMS dans ces copolymères formulés ou pas. Toutefois, pour la plupart des revêtements formulés à base de PDMS, le caractère oléophobe augmente avec la présence des charges et pigments. Le bloc PDMS des copolymères a donc un effet sur la chimie des surfaces, les rendant plus hydrophobes et plus oléophobes.

L'évolution des propriétés d'hydrophobie des revêtements a été évaluée par des mesures d'angles de contact obtenus avec de l'eau désionisée au cours de leur immersion en eau de mer artificielle. Les liants polymères seuls et les revêtements formulés, initialement hydrophobes et de faibles énergies de surface, perdent leur hydrophobie et deviennent hydrophiles une fois immergés dans l'eau de mer artificielle (sauf les polymères diblocs et triblocs avec des teneurs en PDMS supérieures à 35%, MCyMB1). Cette conversion est d'autant plus rapide et plus élevée que la proportion initiale en PDMS est faible dans le copolymère. Cette perte d'hydrophobie a été attribuée à une hydrolyse très rapide des unités silylées et à une ré-orientation des chaînes poly(méthacrylates)s à la surface en étudiant la valeur d'hystérèse avec l'eau et ses variations au cours du temps d'immersion pour les vernis.

La taille des blocs PDMS à la surface des revêtements formulés est suffisamment élevée pour contribuer au caractère hydrophobe plus marqué de cette dernière avec une diminution moindre de l'hydrophobie au cours de l'immersion classée comme suit : PDMS 10k < PDMS 5k similaire à la REF SPC < PDMS 1k < sans PDMS.

Les résultats de prise en eau montrent que la majorité des revêtements a une valeur de m_{∞} inférieure à 2%. Les résultats de la détermination du coefficient de diffusion montrent que les films suivent une cinétique de sorption d'eau de type second loi de Fick. La valeur du coefficient apparent de diffusion des vernis et des revêtements formulés se situe dans la gamme de 10⁻¹³ m².s⁻¹ à 10⁻¹² m².s⁻¹. Le coefficient apparent de diffusion et la masse à saturation m_{∞} des revêtements ne sont pas directement dépendant des autres propriétés physico-chimiques telles que l'hydrophobie de surface, l'énergie de surface, la masse molaire des copolymères et leur teneur en PDMS.

La propriété d'érosion des vernis et des revêtements formulés a été estimée par mesure de la perte de masse des plaques revêtues immergées en eau de mer artificielle. La plupart des échantillons montrent un gonflement après un mois d'immersion. L'érosion est observée par la suite mais la vitesse d'érosion diminue après un certain temps. Cette observation évoque qu'il n'y a que des produits hydrolysés de faibles masses molaires qui sont relargués. Les macromolécules hydrolysées restent dans le système car la proportion d'unités hydrolysables MASi est trop faible pour permettre une solubilisation de ces dernières dans le milieu d'immersion. La vitesse d'érosion des vernis et des revêtements formulés étudiés est beaucoup plus faible que celle du revêtement SPC de référence. Aucune différence notable n'a été observée dans le comportement des copolymères en fonction de la longueur de la chaîne de PDMS, de la masse molaire totale du copolymère, de l'architecture du copolymère (dibloc ou tribloc) et de la composition du copolymère.

Ainsi, l'activité anti-adhésion bactérienne des copolymères à teneurs élevées en PDMS (MCyMB1) a été évaluée *in vitro* sur les deux souches de bactéries TC8 et TC11. Les vernis semblent plus efficaces contre l'adhésion de deux souches de bactéries marines que les revêtements formulés. Toutefois, l'ajout de biocides conduit, d'une part, à une augmentation significative d'activité anti-adhésion spécifiquement vis-à-vis de la souche TC11, et d'autre part, une diminution considérable d'activité anti-adhésion vis-à-vis de la souche TC8.

Finalement, les différents vernis et revêtements formulés ont été testés en immersion statique *in situ* dans la Rade de Toulon, pendant 16 mois. En bilan, pour les revêtements formulés avec biocides, un taux minimal de 3% de PDMS permet d'améliorer l'activité anti-salissure marine *in situ* des revêtements pendant 6 mois. Pour les revêtements formulés sans biocides, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 10%. Pour les vernis, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 18%. Une durée d'efficacité plus longue a été mise en évidence pour les revêtements à base de MCyMB3 (dont la masse molaire du bloc méthacrylate est respectivement de 15000 et 30000 g.mol⁻¹ pour les copolymères triblocs et diblocs) et de biocides, et ce quelles que soient l'architecture des copolymères et leur teneur en PDMS. Ce résultat en fait de bons candidats pour l'élaboration de revêtements auto-polissants.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Bressy, C.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66*, 400–405.
- (2) Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2109–2117.
- (3) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (4) Lejars, M. Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT. Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC, Université du Sud Toulon Var, 2012.
- (5) Ngo, T. C.; Kalinova, R.; Cossement, D.; Hennebert, E.; Mincheva, R.; Snyders, R.; Flammang, P.; Dubois, P.; Lazzaroni, R.; Leclère, P. *Langmuir* **2014**, *30*, 358–368.
- (6) Chen, X.; Gardella, J. A.; Kumler, P. L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6621–6630.
- (7) Wu, N.; Huang, L.; Zheng, A.; Xiao, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2936–2942.
- (8) Park, J. Y.; Ahn, D.; Choi, Y. Y.; Hwang, C. M.; Takayama, S.; Lee, S. H.; Lee, S.-H. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 765–771.
- (9) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, 1979.
- (10) Faÿ, F.; Linossier, I.; Peron, J. J.; Langlois, V.; Vallée-Rehel, K. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *60*, 194–206.
- (11) Bressy, C.; Hugues, C.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 89–97.
- (12) Nguyen, M. N. Synthèse d’homo – et co-polymères à base de méthacrylate silylé par le procédé RAFT. Application pour peintures autopolissantes et antisalissures, Université du Sud Toulon Var, 2006.
- (13) Bressy, C.; Hellio, C.; Maréchal, J. P.; Tanguy, B.; Margaillan, A. *Biofouling* **2010**, *26*, 769–777.
- (14) Bressy, C.; Hellio, C.; Nguyen, M. N.; Tanguy, B.; Maréchal, J.-P.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 665–673.
- (15) Leroy, C.; Delbarre-Ladrat, C.; Ghillebaert, F.; Rochet, M. J.; Compère, C.; Combes, D. *Lett. Appl. Microbiol.* **2007**, *44*, 372–378.
- (16) Stafslie, S. J.; Bahr, J. A.; Feser, J. M.; Weisz, J. C.; Chisholm, B. J.; Ready, T. E.; Boudjouk, P. *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 156–162.
- (17) Stafslie, S.; Daniels, J.; Mayo, B.; Christianson, D.; Chisholm, B.; Ekin, A.; Webster, D.; Swain, G. *Biofouling* **2007**, *23*, 45–54.
- (18) Webster, D. C.; Chisholm, B. J.; Stafslie, S. J. *Biofouling* **2007**, *23*, 179–192.
- (19) Camps, M.; Briand, J.-F.; Guentas-Dombrowsky, L.; Culioli, G.; Bazire, A.; Blache, Y. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 1032–1040.
- (20) Christensen, G. D.; Simpson, W. A.; Younger, J. J.; Baddour, L. M.; Barrett, F. F.; Melton, D. M.; Beachey, E. H. *J. Clin. Microbiol.* **1985**, *22*, 996–1006.
- (21) Camps, M. Bio-essais anti-adhésion sur bactéries marines pour le criblage de molécules et de revêtements antifouling, Université du Sud Toulon Var.
- (22) Briand, J.-F. *Biofouling* **2009**, *25*, 297–311.
- (23) Briand, J.-F.; Djeridi, I.; Jamet, D.; Coupé, S.; Bressy, C.; Molmeret, M.; Le Berre, B.; Rimet, F.; Bouchez, A.; Blache, Y. *Biofouling* **2012**, *28*, 453–463.

- (24) Brian-Jaisson, F.; Ortalo-Magné, A.; Guentas-Dombrowsky, L.; Armougom, F.; Blache, Y.; Molmeret, M. *Microb. Ecol.* **2014**.
- (25) NF T34-552 Septembre 1996, Peintures et vernis - Systèmes de peintures pour la protection des ouvrages en acier - Essai d'immersion au radeau en eau de mer vive 1996.
- (26) Yilgör, İ.; McGrath, J. E. In *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 1988; pp. 1–86.
- (27) Schmidt, D. L.; Brady, Robert F.; Lam, K.; Schmidt, D. C.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2830–2836.
- (28) Brady, R. F.; Singer, I. L. *Biofouling* **2000**, *15*, 73–81.

8. ANNEXES

Annexe 1. Photographies des vernis et revêtements formulés avant immersion

Tableau IV-8. Photographies des plaques de vernis avant immersion *in situ*.





















MCMB3 	MCMB6 	MC1MB1 	MC1MB3 
MC1MB6 	MC3MB1 	MC3MB3 	MC3MB6 
MC9MB3 	MC9MB6 	MC5MB1 	MC5MB3 
MC5MB6 	MC7MB1 	MC7MB3 	MC7MB6 
MB1 	MB3 	MB6 	REF 

Tableau IV-9. Photographies des revêtements formulés avant immersion *in situ*.












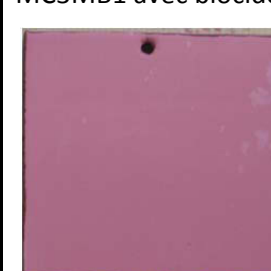
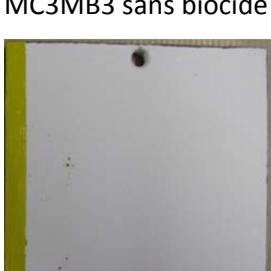

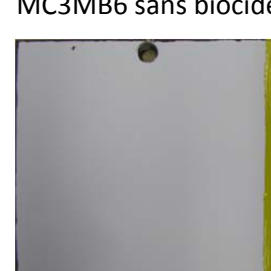



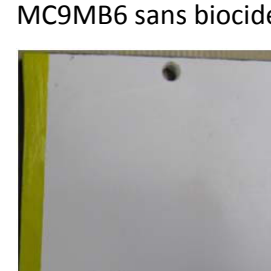





















MCMB3 sans biocide 	MCMB3 avec biocides 	MCMB6 sans biocide 	MCMB6 avec biocides 
MC1MB1 sans biocide 	MC1MB1 avec biocides 	MC1MB3 sans biocide 	MC1MB3 avec biocides 
MC1MB6 sans biocide 	MC1MB6 avec biocides 	MC3MB1 sans biocide 	MC3MB1 avec biocides 
MC3MB3 sans biocide 	MC3MB3 avec biocides 	MC3MB6 sans biocide 	MC3MB6 avec biocides 
MC9MB3 sans biocide 	MC9MB3 avec biocides 	MC9MB6 sans biocide 	MC9MB6 avec biocides 

Tableau IV-9 (suite). Photographies des revêtements formulés avant immersion *in situ*.

MC5MB1 sans biocide 	MC5MB1 avec biocides 	MC5MB3 sans biocide 	MC5MB3 avec biocides 
MC5MB6 sans biocide 	MC5MB6 avec biocides 	MC7MB1 sans biocide 	MC7MB1 avec biocides 
MC7MB3 sans biocide 	MC7MB3 avec biocides 	MC7MB6 sans biocide 	MC7MB6 avec biocides 
MB1 sans biocide 	MB1 avec biocides 	MB3 sans biocide 	MB3 avec biocides 
MB6 sans biocide 	MB6 avec biocides 	REF 	TAR 

Annexe 2. Prise en eau des vernis et revêtements formulés

Tableau IV-10. Valeurs de prise en eau à saturation m_{∞} (moyenne sur trois échantillons) et du coefficient apparent de diffusion D pour les vernis et revêtements formulés.

Polymère	M_n (g.mol ⁻¹) (RMN- ¹ H)	% _{mass} PDMS	Vernis				Revêtement formulé							
							Sans biocide				Avec biocides			
			m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ	m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ	m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ
MCMB1	12900	12	1,14	0,20	1,70E-13	0,20E-13								
MCMB2	25000	6	1,33	0,22	1,20E-12	0,20E-12								
MCMB3	30800	5	1,69	0,05	3,60E-13	0,20E-13	0,83	0,05	2,60E-13	0,20E-13	0,40	0,08	4,40E-13	0,50E-13
MCMB4	38500	4	1,83	0,12	2,70E-13	0,09E-13								
MCMB5	43900	3	2,12	0,05	3,10E-13	0,40E-13								
MCMB6	48300	3	1,61	0,20	4,50E-13	0,20E-13	0,84	0,01	2,70E-13	0,20E-13	0,44	0,08	1,20E-12	0,10E-12
MC1MB1	15000	39	a	a	a	a	a	a	a	a	0,47	0,05	4,10E-13	0,10E-13
MC1MB2	24000	24	0,51	0,16	2,10E-12	0,15E-12								
MC1MB3	32100	18	0,87	0,07	2,12E-12	0,06E-12	0,83	0,10	3,90E-13	0,30E-13	0,55	0,02	6,50E-13	0,90E-13
MC1MB4	38000	15	0,47	0,03	9,40E-13	1,80E-13								
MC1MB5	43800	13	0,41	0,07	1,20E-12	0,15E-12								
MC1MB6	48900	11	0,41	0,08	1,14E-12	0,09E-12	0,78	0,10	2,40E-13	0,14E-13	0,37	0,08	8,70E-13	0,70E-13
MC3MB1	19200	57	b	b	b	b	0,54	0,11	5,00E-13	0,40E-13	0,46	0,07	3,40E-13	0,20E-13
MC3MB2	27600	39	c	c	c	c								
MC3MB3	35000	31	c	c	c	c	0,71	0,03	3,50E-13	0,14E-13	0,46	0,03	5,00E-13	0,40E-13
MC3MB4	41600	26	0,73	0,42	2,60E-13	0,50E-13								
MC3MB5	47300	23	0,52	0,09	1,40E-13	0,20E-13								
MC3MB6	57600	18	0,43	0,07	2,50E-13	0,20E-13	0,94	0,11	2,90E-13	0,20E-13	0,49	0,05	7,90E-13	0,50E-13
MC9MB1	12400	15	0,83	0,04	1,20E-12	0,15E-12								
MC9MB3	37400	4	0,66	0,14	8,90E-13	0,50E-13	1,08	0,01	2,50E-13	0,09E-13	0,60	0,02	4,70E-13	0,30E-13
MC9MB6	60400	3	0,98	0,12	6,80E-13	0,70E-13	1,09	0,06	2,30E-13	0,10E-13	0,60	0,07	4,70E-13	0,40E-13

Tableau IV-10. (suite). Valeurs de prise en eau à saturation m_{∞} (moyenne sur trois échantillons) et du coefficient apparent de diffusion D pour les vernis et revêtements formulés.

Polymère	M_n (g.mol ⁻¹) (RMN- ¹ H)	% _{mass} PDMS	Vernis				Revêtement formulé							
							Sans biocide				Avec biocides			
			m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ	m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ	m_{∞} (%)	σ	D (m ² .s ⁻¹)	σ
MC5MB1	14800	37	0,85	0,19	7,50E-13	0,70E-13	0,83	0,10	3,80E-13	0,30E-13	0,53	0,03	5,90E-13	0,25E-13
MC5MB3	34700	17	0,83	0,16	1,20E-12	0,03E-12	0,82	0,07	3,40E-13	0,20E-13	0,46	0,02	5,10E-13	0,10E-13
MC5MB6	55300	10	0,88	0,23	6,80E-13	0,30E-13	0,88	0,04	3,80E-13	0,20E-13	0,44	0,01	4,00E-13	0,30E-13
MC7MB1	21100	56	0,81	0,10	5,90E-13	0,70E-13	0,84	0,04	4,80E-13	0,30E-13	0,50	0,02	5,40E-13	0,20E-13
MC7MB3	36400	29	0,58	0,05	1,10E-12	0,10E-12	0,77	0,07	3,50E-13	0,20E-13	0,61	0,00	4,70E-13	0,30E-13
MC7MB6	55300	19	0,39	0,19	8,00E-13	0,40E-13	0,87	0,11	4,90E-13	0,20E-13	0,50	0,03	6,20E-13	0,50E-13
MB1	11100		1,71	0,08	6,00E-13	0,30E-13	1,14	0,07	1,80E-13	0,10E-13	0,69	0,07	2,40E-13	0,10E-13
MB3	31100		0,98	0,01	1,40E-12	0,08E-12	1,13	0,08	2,30E-13	0,20E-13	0,67	0,00	3,75E-13	0,25E-13
MB6	49500		0,88	0,08	1,30E-12	0,10E-13	1,16	0,06	1,90E-13	0,20E-13	0,74	0,04	3,70E-13	0,50E-13

^a Ecaillage du revêtement au bord de la pastille.^b Revêtement trop souple pour mesurer l'épaisseur à l'aide de l'Elcometer.^c Aucune variation de masse de l'échantillon.

Annexe 3. Angle de contact et énergie de surface des vernis et des revêtements formulés

Tableau IV-11. Valeurs des angles de contact statiques et des énergies de surface des vernis, des revêtements formulés, avant et après un temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, à température ambiante.

Liant	% _{mass} PDMS	Type de formulation	Avant immersion							Après t _{eq.} jours d'immersion							
			θ _{H2O}	σ _{H2O}	θ _{CH2I2}	σ _{CH2I2}	γ _s	γ _s ^D	γ _s ^P	t _{eq.}	θ _{H2O}	σ _{H2O}	θ _{CH2I2}	σ _{CH2I2}	γ _s	γ _s ^D	γ _s ^P
MCMB3	5	Vernis	90,5	0,5	63,5	0,8	27,2	23,7	3,5	32	82,6	0,8	52,7	0,7	33,9	28,8	5,1
		Sans biocide	103,6	0,8	61,8	1,4	28,0	27,8	0,2	40	73,9	0,9	52,2	1,1	36,8	27,1	9,7
		Avec biocides	106,7	0,9	65,9	1,9	25,7	25,6	0,1	40	70,7	1,7	47,8	1,2	39,6	29,0	10,6
MCMB6	3	Vernis	91,3	1,0	56,7	0,9	30,6	28,3	2,3	32	87,0	1,1	52,4	1,2	33,3	30,1	3,1
		Sans biocide	107,1	1,2	66,8	0,7	25,3	25,2	0,1	40	81,9	0,8	60,3	1,1	30,7	23,8	6,9
		Avec biocides	108,6	0,9	73,6	0,6	21,1	20,9	0,2	40	77,6	0,5	57,2	1,2	33,5	24,8	8,6
MC1MB1	39	Vernis	100,5	0,5	53,6	0,63	32,9	32,7	0,2	65	104,7	1,7	56,1	0,6	32,0	32,0	0,0
		Sans biocide	103,6	0,5	59,4	1,7	29,6	29,4	0,1	40	109,3	1,8	63,3	1,0	28,1	28,1	0,0
		Avec biocides	102,8	0,6	67,7	1,2	24,2	23,6	0,6	40	103,1	2,4	62,3	1,2	27,6	27,4	0,3
MC1MB3	18	Vernis	101,2	0,3	68,6	0,6	23,7	22,7	1,0	65	87,6	2	61,1	2,0	28,9	24,6	4,3
		Sans biocide	104,6	0,4	71,7	1,2	22,0	21,4	0,6	40	76,6	0,8	59,5	0,8	33,0	23,2	9,8
		Avec biocides	103,8	0,5	69,5	0,9	23,2	22,6	0,6	40	72,4	0,9	52,0	1,2	37,4	26,9	10,5
MC1MB6	11	Vernis	97,9	0,4	65,8	2,69	25,3	23,8	1,4	50	83,8	0,8	61,2	1,8	29,8	23,6	6,1
		Sans biocide	103,1	0,8	69,6	0,6	23,1	22,4	0,7	40	80,0	0,8	56,5	1,5	32,9	25,8	7,1
		Avec biocides	104,5	0,9	67,3	1,4	24,6	24,3	0,4	40	71,1	0,9	50,0	1,3	38,7	28,7	10,1
MC3MB1	57	Vernis	108,3	0,5	92,2	1,0	12,2	10,2	2,0	27	108,6	1,1	67,8	1,6	24,9	24,8	0,0
		Sans biocide	107,5	1,0	70,6	2,0	22,9	22,6	0,2	40	110,8	2,3	71,9	1,5	22,5	22,5	0,0
		Avec biocides	106,1	1,2	78,1	0,7	18,5	17,6	0,9	40	110,4	2,9	73,3	2,1	21,5	21,4	0,1
MC3MB3	31	Vernis	102,3	0,7	68,8	0,74	23,6	22,8	0,8	50	89,2	1,5	67,4	0,9	25,7	20,9	4,7
		Sans biocide	110,8	1,1	74,3	0,6	21,0	20,9	0,1	40	82,2	0,6	64,7	0,9	28,9	21,2	7,7
		Avec biocides	111,1	0,8	74,7	0,9	20,8	20,7	0,1	40	80,3	1,1	58,5	1,1	32,0	24,6	7,3
MC3MB6	18	Vernis	101,9	1,0	71,5	0,6	22,0	20,9	1,1	27	92,3	0,6	69,1	0,5	24,2	20,5	3,7
		Sans biocide	110,4	1,0	76,5	0,4	19,6	19,4	0,2	40	86,0	1,3	64,9	1,0	27,6	21,9	5,7
		Avec biocides	110,3	1,0	77,5	1,0	19,0	18,8	0,2	40	80,1	1,3	57,4	0,4	32,5	25,3	7,2
MC9MB3	4	Vernis	98,2	1,1	89,2	1,4	15,4	10,2	5,2	32	85,5	1,2	62,5	2,3	28,7	23,3	5,5
		Sans biocide	102,6	0,4	68,3	1,1	23,9	23,2	0,7	40	71,7	0,8	51,2	0,7	38,1	27,2	10,8
		Avec biocides	101,4	0,9	66,9	1,0	24,6	23,8	0,8	40	70,4	1,1	48,4	1,0	39,6	28,7	11,0

Tableau IV-11. (suite). Valeurs des angles de contact statiques et des énergies de surface des vernis, des revêtements formulés, avant et après un temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, à température ambiante.

Liant	% _{mass} PDMS	Type de formulation	Avant immersion							Après t_{eq} jours d'immersion							
			θ_{eau}	σ_{eau}	θ_{CH2I2}	σ_{CH2I2}	γ_s	γ_s^D	γ_s^P	t_{eq}	θ_{eau}	σ_{eau}	θ_{CH2I2}	σ_{CH2I2}	γ_s	γ_s^D	γ_s^P
MC9MB6	3	Vernis	98,6	0,7	62,2	1,0	27,4	26,4	1,0	50	83,7	0,8	57,8	1,1	31,3	25,8	5,5
		Sans biocide	101,7	0,6	69,7	0,7	23,0	22,1	1,0	40	73,8	0,8	53,0	1,0	36,5	26,6	9,9
		Avec biocides	104,4	1,2	66,9	0,9	24,8	24,5	0,4	40	67,4	0,7	45,8	1,2	41,7	29,5	12,3
MC5MB1	37	Vernis	101,7	0,6	63,8	0,9	26,5	26,0	0,5	32	104,5	1,0	76,6	0,8	19,3	18,2	1,1
		Sans biocide	103,7	2,2	76,7	1,4	19,2	18,0	1,3	40	90,8	3,1	75,7	1,3	21,9	16,2	5,7
		Avec biocides	101,3	1,7	76	1,4	19,7	18,0	1,8	40	82,5	3,0	69,9	1,1	27,0	18,1	8,9
MC5MB3	17	Vernis	101,6	0,4	75,8	1,4	19,8	18,2	1,6	50	93,4	0,9	66,7	1,0	25,2	23,3	2,9
		Sans biocide	110,5	1,2	77,4	0,5	19,1	18,8	0,2	40	85,2	0,7	66,7	0,7	27,1	20,6	6,6
		Avec biocides	107,3	0,7	74,2	0,8	20,6	20,2	0,4	40	76,0	0,7	56,2	0,6	34,5	25,1	9,3
MC5MB6	10	Vernis	100,4	0,8	74,8	0,3	20,4	18,5	1,9	50	89,5	1,6	67,8	1,1	25,4	20,7	4,7
		Sans biocide	109,8	0,8	76,2	0,5	19,7	19,5	0,2	40	80,2	1,3	61,7	1,2	30,7	22,6	8,1
		Avec biocides	103,6	0,4	74,7	0,8	20,3	19,3	1,0	40	78,2	1,1	61,2	0,8	31,7	22,5	9,2
MC7MB1	56	Verni	105,6	0,8	86,6	8,7	14,6	12,7	1,9	32	116,8	0,4	86,7	2,4	14,5	14,4	0,1
		Sans biocide	105,1	0,5	79,9	1,7	17,6	16,3	1,3	40	106,9	2,8	81,7	2,0	16,7	15,6	1,1
		Avec biocides	104,3	1,4	75,9	4,3	19,6	18,6	1,0	40	97,8	5,7	72,6	2,9	21,8	19,4	2,3
MC7MB3	29	Vernis	103,1	1,0	87,0	1,7	14,9	12,1	2,8	32	83,7	2,2	75,0	1,4	24,9	15,3	9,6
		Sans biocide	111,2	0,9	80,3	0,8	17,5	17,2	0,3	40	86,4	1,0	71,7	0,4	24,8	17,7	7,1
		Avec biocides	109,9	0,5	80,7	2,2	17,2	16,7	0,5	40	80,8	0,5	67,5	0,6	28,5	19,2	9,3
MC7MB6	19	Vernis	100,9	1,2	77,0	1,6	19,3	17,3	2,0	50	92,2	0,7	71,5	0,6	23,2	19,0	4,2
		Sans biocide	114,3	0,8	81,3	0,9	17,2	17,1	0,1	40	84,8	0,9	70,1	1,3	26,0	18,4	7,6
		Avec biocides	111,6	1,2	80,1	1,2	17,6	17,4	0,2	40	81,8	0,8	67,9	0,7	27,9	19,2	8,8
MB1	0	Vernis	88,6	1,0	63,5	1,2	27,6	23,3	4,3	32	84,1	4,1	48,8	2,4	35,4	31,7	3,8
		Sans biocide	85,7	0,9	47,2	1,2	36,0	33,1	3,0	40	66,5	1,3	53,5	2,3	39,7	24,7	15,0
		Avec biocides	84,4	1,2	43,4	1,1	38,1	35,1	3,0	40	65,0	0,9	44,6	4,0	43,3	29,6	13,6
MB3	0	Vernis	90,3	0,7	48,8	0,8	34,9	33,3	1,7	32	82,5	2,4	48,9	1,8	35,7	31,2	4,4
		Sans biocide	91,1	1,2	48,8	1,4	35,0	33,5	1,5	40	68,6	2,6	46,4	2,7	41,0	29,3	11,7
		Avec biocides	88,3	0,7	41,5	1,5	38,8	37,2	1,6	40	66,1	2,0	40,4	3,6	44,1	32,2	11,9
MB6	0	Vernis	91,3	0,5	64,3	4,6	26,7	23,3	3,3	32	85,1	1,3	46,7	1,9	36,4	33,2	3,1
		Sans biocide	88,1	1,3	47,6	1,3	35,6	33,4	2,2	40	69,3	1,6	48,7	2,1	40,0	28,2	11,8
		Avec biocides	90,4	1,3	42,1	0,9	38,6	37,5	1,1	40	65,0	1,1	41,3	2,4	44,3	31,4	12,9
Ref SPC			102,9	0,9	54,5	1,0	32,7	32,7	0,0	40	94,4	2,2	26,0	4,0	47,4	47,3	0,0
Ref FRC ^a			105,5	1,0	51,4	1,4	31,3	31,3	0,0	40							

^a La peinture FRC de référence (Ref FRC) est l'Intersleek 700

Annexe 4. Caractéristiques des souches bactériennes

Tableau IV-12. Caractéristiques principales des souches de bactéries marines utilisées dans cette étude ¹⁹.

Souche	Isolation sur substrat	Taxonomie (16 S rDNA)	Coloration de Gram Taille (µm)	Démarrage phase stationnaire ^a (h)	Angle de contact (°)	Caractère hydrophile	Electron donneur (D)/ Accepteur (A) 36 g.L ⁻¹
TC8	Elastomère silicone ELP08/55554/13, immergé 6 h à 1 m de profondeur le 13 février 2008	<i>Pseudoalteromonas lipolytica</i> (<i>Pseudoalteromonas</i> sp.) (γ-proteobacteria) Identique à la souche <i>Pseudoalteromonas lipolytica</i> K- W45	Gram (-) 1,1 ± 0,1	7	27 ± 2	oui	D > A
TC11	Elastomère silicone fluoré ELP08/55554/13, immergé 24 h à 1 m de profondeur le 10 juin 2010	<i>Shewanella</i> sp. Identique à la souche <i>Shewanella pneumatophori</i> SCRC-2738	Gram (-) nm ^b	5	nm ^b	oui	D > A

^a VNSS à 20°C et 120 t.min⁻¹. ^b nm = non mesuré

Annexe 5. Photographies des systèmes en cours d'immersion *in situ*

Tableau IV-13. Photographies des vernis de la première campagne après 2 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.

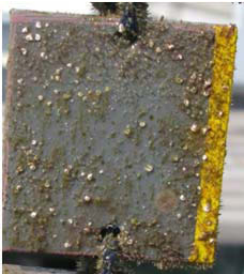







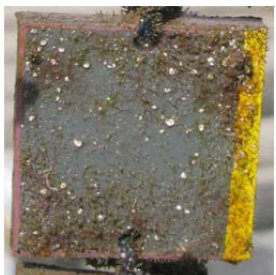





<p>MCMB3</p>  <p>N = 31</p>	<p>MCMB6</p>  <p>N = 38</p>	<p>MC1MB3</p>  <p>N = 40</p>	<p>MC1MB6</p>  <p>N = 40</p>
<p>MC3MB3</p>  <p>N = 35</p>	<p>MC3MB6</p>  <p>N = 39</p>	<p>MC9MB3</p>  <p>N = 35</p>	<p>MC9MB6</p>  <p>N = 38</p>
<p>MC5MB3</p>  <p>N = 30</p>	<p>MC5MB6</p>  <p>N = 40</p>	<p>MC7MB3</p>  <p>N = 35</p>	<p>MC7MB6</p>  <p>N = 40</p>
<p>REF</p>  <p>N = 40</p>	<p>REF</p>  <p>N = 5</p>		

Tableau IV-14. Photographies des revêtements sans biocide de la première campagne après 2 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.



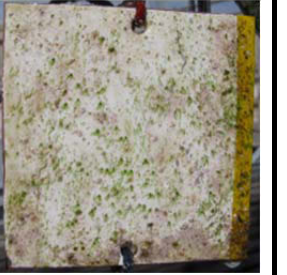
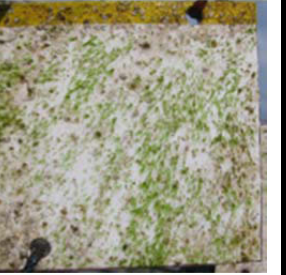










<p>MCMB3</p>  <p>N = 32</p>	<p>MCMB6</p>  <p>N = 28</p>	<p>MC1MB3</p>  <p>N = 31</p>	<p>MC1MB6</p>  <p>N = 28</p>
<p>MC3MB3</p>  <p>N = 37</p>	<p>MC3MB6</p>  <p>N = 25</p>	<p>MC9MB3</p>  <p>N = 29</p>	<p>MC9MB6</p>  <p>N = 35</p>
<p>MC5MB3</p>  <p>N = 32</p>	<p>MC5MB6</p>  <p>N = 36</p>	<p>MC7MB3</p>  <p>N = 31</p>	<p>MC7MB6</p>  <p>N = 43</p>
<p>TAR</p>  <p>N = 40</p>	<p>REF</p>  <p>N = 5</p>		

Tableau IV-15. Photographies des revêtements avec biocides de la première campagne après 7 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.















<p>MCMB3</p>  <p>N = 9</p>	<p>MCMB6</p>  <p>N = 15</p>	<p>MC1MB3</p>  <p>N = 9</p>	<p>MC1MB6</p>  <p>N = 15</p>
<p>MC3MB3</p>  <p>N = 5</p>	<p>MC3MB6</p>  <p>N = 12</p>	<p>MC9MB3</p>  <p>N = 9</p>	<p>MC9MB6</p>  <p>N = 9</p>
<p>MC5MB3</p>  <p>N = 9</p>	<p>MC5MB6</p>  <p>N = 15</p>	<p>MC7MB3</p>  <p>N = 9</p>	<p>MC7MB6</p>  <p>N = 15</p>
<p>TAR</p>  <p>N = 40</p>	<p>REF</p>  <p>N = 5</p>		

Tableau IV-16. Photographies des vernis de la deuxième campagne après 2 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.

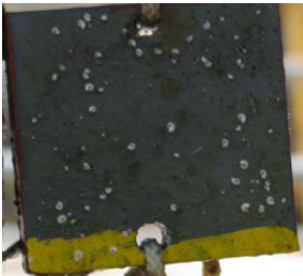



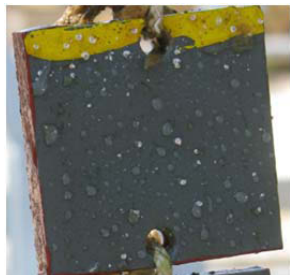

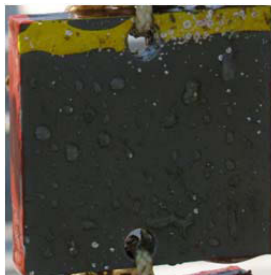


<p>MB1</p>  <p>N = 34</p>	<p>MB3</p>  <p>N = 37</p>	<p>MB6</p>  <p>N = 41</p>	<p>MC1MB1</p>  <p>N = 11</p>
<p>MC3MB1</p>  <p>N = 18</p>	<p>MC5MB1</p>  <p>N = 33</p>	<p>MC7MB1</p>  <p>N = 19</p>	<p>TAR</p>  <p>N = 30</p>
<p>REF</p>  <p>N = 5</p>			

Tableau IV-17. Photographies des revêtements sans biocide de la deuxième campagne après 2 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.










<p>MB1</p>  <p>N = 24</p>	<p>MB3</p>  <p>N = 33</p>	<p>MB6</p>  <p>N = 35</p>	<p>MC1MB1</p>  <p>N = 20</p>
<p>MC3MB1</p>  <p>N = 20</p>	<p>MC5MB1</p>  <p>N = 29</p>	<p>MC7MB1</p>  <p>N = 24</p>	<p>TAR</p>  <p>N = 32</p>
<p>REF</p>  <p>N = 5</p>			

Tableau IV-18. Photographies des vernis de la deuxième campagne après 7 mois d'immersion.






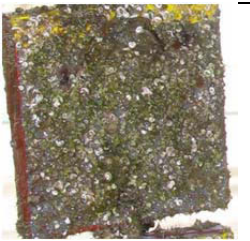

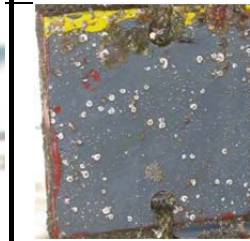

















	MB1	MB3	MB6	MC1MB1
Après rinçage au jet				
Après éponge				
	MC3MB1	MC5MB1	MC7MB1	TAR
Après rinçage au jet				
Après éponge				

Tableau IV-19. Photographies des revêtements avec biocides de la deuxième campagne après 7 mois d'immersion. Les photographies ont été prises après rinçage au jet.

<p>MB1</p>  <p>N = 18</p>	<p>MB3</p>  <p>N = 15</p>	<p>MB6</p>  <p>N = 15</p>	<p>MC1MB1</p>  <p>N = 15</p>
<p>MC3MB1</p>  <p>N = 22</p>	<p>MC5MB1</p>  <p>N = 18</p>	<p>MC7MB1</p>  <p>N = 18</p>	<p>TAR</p> 
<p>REF</p>  <p>N = 5</p>			

Chapitre V

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sommaire

1. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE.....	279
1.1. Purification des réactifs.....	279
1.2. Synthèse des macro-agents de transfert de chaîne.....	279
1.3. Synthèse d'homopolymère PMASi ($M_n = 12000 \text{ g.mol}^{-1}$).....	280
1.4. Synthèse de copolymères PDMS- <i>bloc</i> -PMASi (série MC1Mx)	281
1.5. Synthèse de copolymères diblocs PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA) et triblocs P(MASi- <i>stat</i> -BMA)- <i>bloc</i> -PDMS- <i>bloc</i> -P(MASi- <i>stat</i> -BMA) (série MC1ABx et MCyMBz)	281
1.6. Détermination des rapports de réactivité du MASi et du BMA	284
2. FORMULATION DE PEINTURES ET PROPRIÉTÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS..	285
2.1. Formulation.....	285
2.2. Immersion des revêtements <i>in situ</i>	286
3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	288
3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.....	288
3.2. Chromatographie d'exclusion stérique.....	288
3.3. Calorimétrie différentielle à balayage.....	289
3.4. Analyse thermogravimétrique	289
3.5. Mesure de rugosité	290
3.6. Immersion statique en eau de mer artificielle.....	290
3.7. Mesures d'angle de contact et détermination des énergies libres de surface.....	290
3.8. Mesure de perte de masse	291
3.9. Microscopie à Force Atomique	291
3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	293

3.11. Mesure de la prise en eau à saturation et du coefficient de diffusion	294
4. TEST ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE <i>IN VITRO</i>	294
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	297

1. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

1.1. Purification des réactifs

Le méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle (MASi) a été synthétisé comme décrit dans la publication de Nguyen et al.¹, distillé sous pression réduite puis stocké sous argon avant utilisation. Le méthacrylate de butyle (BMA) (Sigma-Aldrich) a également été purifié par distillation sous pression réduite.

Les α -hydroxyéthylpropoxyl- ω -propylpoly(diméthylsiloxane)s (PDMS-OH) de masses molaires 1000 g.mol⁻¹, 5000 g.mol⁻¹ et 10000 g.mol⁻¹ et les α,ω -dihydroxyéthylpropoxylpoly(diméthylsiloxane)s (HO-PDMS-OH) de masses molaires 1000 g.mol⁻¹, 5000 g.mol⁻¹ et 10000 g.mol⁻¹ (ABCR Gelest), le CDMP (Strem), le *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide DCC (Sigma-Aldrich), et la 4-diméthylaminopyridine DMAP (Sigma-Aldrich) ont été utilisés sans purification supplémentaire. L'AIBN (Sigma-Aldrich) a été purifié par recristallisation dans le méthanol. Le toluène et le dichlorométhane (DCM) (Acros) ont été distillés sous pression réduite avec du CaH₂ puis stockés sous argon.

L'oxyde de cuivre Cu₂O (Kolorian), le Sea-NineTM211 (noté Seanine, Rohm and Hass), le disperbyk 180 (Byk Chemie), l'Aérosil 200 (Evonik Industries), le dioxyde de titane TiO₂ (Kronos), le carbonate de calcium CaCO₃ (Solvay), le talc (Luzenac) et l'oxyde de zinc ZnO (Silar SAS) ont été utilisés sans purification supplémentaire.

La peinture Intersmooth® 360 de chez Akzo Nobel a été utilisée comme référence SPC.

1.2. Synthèse des macro-agents de transfert de chaîne

1.2.1. Étape réactionnelle

Deux procédures sont utilisées pour synthétiser les différents macro-agents de transfert de chaîne (macro-CTA)s :

Procédure a : tous les réactifs sont introduits dans un ballon équipé d'un barreau magnétique. Le ballon est ensuite mis sous vide pendant la nuit pour éliminer toute trace d'humidité. Le dichlorométhane est ajouté sous flux d'argon. Puis, le ballon est plongé dans un bain d'huile préchauffé à 30°C. Cette procédure n'est appliquée qu'aux macro-CTAs MC1 et MC3.

Procédure b : le PDMS hydroxylé et le DMAP sont préalablement introduits dans un ballon équipé d'un barreau magnétique. Le ballon est ensuite mis sous vide pendant 2 h. La moitié de la quantité du DCM est introduit dans le milieu réactionnel sous flux d'argon, puis sont ajoutés goutte à

goutte les solutions du CDMP et du DCC dans le DCM. Le flux d'argon est maintenu pendant l'introduction des réactifs. Enfin, le ballon est plongé dans un bain d'huile préchauffé à une température donnée. Lorsque la réaction est portée à reflux du solvant, un réfrigérant est utilisé.

Le Tableau V-1 présente les quantités des différents réactifs et solvant utilisés.

Tableau V-1. Quantités de réactifs et solvant pour la synthèse des macro-CTAs.

Macro-CTA	Quantité désirée (g)	m _{PDMS hydroxylé} (g)	m _{CDMP} (g)	m _{DCC} (g)	m _{DMAP} (mg)	V _{DCM} (mL)
MC	10	7,23	4,37	3,00	178	258
MC1	25	23,23	2,81	1,92	115	166
MC3	20	19,23	1,18	0,80	54	69
MC9	4	2,25	2,74	1,88	114	161
MC5	20	17,34	4,22	2,88	173	248
MC7	20	18,56	2,24	1,54	93	133

1.2.2. Étape de purification

Ces conditions sont appliquées pour 6 g de macro-CTA MC1. En fin de réaction, le ballon a été ensuite refroidi au congélateur et le mélange réactionnel est filtré pour éliminer toutes les impuretés solides. Le solvant est éliminé sous pression réduite. 50 mL d'hexane sont ajoutés et le mélange est filtré une fois de plus. La solution restante est diluée avec 200 mL d'hexane et 100 mL de méthanol sont ajoutés pour éliminer le CTA n'ayant pas réagi et la DMAP. Ces deux solvants sont assez miscibles. Puis, cette étape est répétée trois fois. La phase la plus riche en hexane, contenant le macro-CTA, est ajoutée goutte à goutte dans du méthanol pour une purification supplémentaire. Le macro-CTA est alors dissous dans 100 mL d'hexane et lavé d'abord avec 30 mL d'une solution saturée de NaCl, puis avec 30 mL d'eau désionisée. La solution est séchée sur 20 g de sulfate de magnésium, filtrée, et l'hexane est éliminé sous pression réduite. Enfin, le produit est passé sur une colonne de gel de silice avec un mélange d'hexane/acétate d'éthyle comme éluant. Après séchage sous vide à 40°C, le produit final est un liquide jaune pâle.

1.3. Synthèse d'homopolymère PMASi ($M_n = 12000 \text{ g.mol}^{-1}$)

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un barreau magnétique, le monomère MASi (3 g), le CDMP (102 mg) et l'AIBN (8,3 mg) sont dissous dans du toluène et le volume de la solution est ajusté à 10 mL. La concentration en monomère est de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 28 h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour

réaliser les analyses RMN- ^1H et TD-SEC (2 x 50 μL). A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est dilué par 5 mL de toluène et le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48 h à température ambiante.

1.4. Synthèse de copolymères PDMS-*bloc*-PMASi (série MC1Mx)

Dans un ballon de 100 mL, équipé d'un barreau magnétique, le monomère MASi, le macro-CTA MC1 et l'AIBN sont dissous dans le toluène et le volume de la solution est ajusté à 10 mL. La quantité des réactifs est présentée dans le Tableau V-2. La concentration en monomère est toujours égale à 1,5 mol.L $^{-1}$. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 48 h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour réaliser les analyses RMN- ^1H et TD-SEC (2 x 50 μL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48 h à température ambiante.

Tableau V-2. Quantités introduites lors de la synthèse des copolymères diblocs de la série MC1Mx

Copolymère	M_n désirée (g.mol $^{-1}$)	m_{MC1} (g)	m_{MASi} (g)	m_{AIBN} (mg)
MC1M1	15000	2,01	3	14,2
MC1M2	25000	0,96	3	5,3
MC1M3	35000	0,63	2,99	3,1
MC1M4	45000	0,46	3	2,9
MC1M5	55000	0,37	3	3,1

1.5. Synthèse de copolymères diblocs PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) et triblocs P(MASi-*stat*-BMA)-*bloc*-PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) (série MC1ABx et MCyMBz)

Dans un ballon, équipé d'un barreau magnétique, le monomère MASi, le macro-CTA MC1 et l'AIBN sont dissous dans du toluène et le volume de la solution est ajusté à une valeur désirée. La quantité des réactifs est présentée dans le Tableau V-3. La concentration en monomère est de 1,5 mol.L $^{-1}$. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour réaliser des analyses RMN- ^1H et TD-SEC (2 x 50 μL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48 h à température ambiante.

Tableau V-3. Quantité des réactifs utilisés pour la synthèse de copolymères MC1ABx et MCyMBz.

Copolymère dibloc	M_n désirée (g.mol ⁻¹)	Volume de mélange réactionnel (mL)	m_{MC1} (g)	m_{MASi} (g)	m_{BMA} (g)	m_{AIBN} (mg)	Temps de réaction (h)
MCMB1	11000	30	1,50	1,28	5,48	24,4	70
MCMB2	21000	30	0,71	1,29	5,48	12,3	68
MCMB3	31000	30	0,47	1,29	5,48	7,7	70
MCMB4	39000	30	0,37	1,28	5,48	6,4	70
MCMB5	46000	30	0,30	1,29	5,48	6,3	68
MCMB6	53000	30	0,27	1,28	5,48	5,4	68
MC1AB1	12000	10	1,90	0,68	1,66	12,3	31
MC1AB2	25000	15	1,02	1,61	2,05	6,1	50
MC1AB4	26000	20	1,48	1,33	3,31	7,8	46
MC1AB5	33000	20	1,10	1,34	3,31	5,9	46
MC1AB6	40000	20	0,76	1,33	3,31	5,5	64
MC1AB7	47000	20	0,60	1,33	3,31	4,7	64
MC1AB8	54000	20	0,51	1,33	3,31	3,4	94
MC1MB1	15000	15	2,27	0,65	2,74	12,6	46
MC1MB2	25000	20	1,43	0,77	3,28	7,7	64
MC1MB3	35000	30	1,41	1,28	5,47	7,4	64
MC1MB4	43000	30	1,11	1,29	5,48	6,0	52
MC1MB5	50000	30	0,94	1,29	5,48	6,1	48
MC1MB6	57000	30	0,80	1,28	5,47	5,4	51
MC3MB1	20000	15	4,40	0,64	2,74	13,1	80
MC3MB2	30000	25	3,45	1,08	4,56	10,4	68
MC3MB3	40000	25	2,25	1,07	4,57	6,8	80
MC3MB4	48000	30	2,11	1,28	5,48	8,3	80
MC3MB5	55000	30	1,78	1,28	5,46	7,4	68
MC3MB6	62000	110	5,42	4,71	20,09	22,0	72

Tableau V-4 (continu). Quantité des réactifs utilisés pour la synthèse de copolymères MC1ABx et MCyMBz.

Copolymère tribloc	M_n désirée (g.mol ⁻¹)	Volume de mélange réactionnel (mL)	m_{MC1} (g)	m_{MASi} (g)	m_{BMA} (g)	m_{AIBN} (mg)	Temps de réaction (h)
MC9MB1	12000	15	1,03	0,63	2,75	25,0	72
MC9MB3	32000	20	0,43	0,84	3,65	10,8	72
MC9MB6	53500	100	1,13	4,29	18,27	36,0	84
MC5MB1	15100	75	11,45	3,16	13,73	123,3	55
MC5MB3	35600	100	5,16	4,29	18,27	47,7	65
MC5MB6	57600	100	2,93	4,29	18,28	32,0	65
MC7MB1	21200	50	15,26	2,01	9,16	82,3	69
MC7MB3	40200	80	6,96	3,43	14,07	41,0	72
MC7MB6	62200	100	4,96	4,32	18,31	36,2	72

1.6. Détermination des rapports de réactivité du MASi et du BMA

Des solutions mères de MASi ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$), BMA ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$), CDMP ($1,05 \text{ mol.L}^{-1}$) et AIBN ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sont préalablement préparées dans du toluène distillé. Différents volumes de ces solutions sont alors introduits dans des tubes cylindriques de 30 mL, à l'aide de micropipettes. Un exemple est donné avec le macro-CTA MC1. Une quantité de macro-CTA MC1 est introduite dans des tubes cylindriques. Les volumes et les masses introduits sont répertoriés dans le Tableau V-5. Les tubes sont dégazés par bullage d'argon dans le milieu réactionnel, scellés et placés simultanément dans un bain d'huile thermostaté à 70°C , pendant 32 min pour la réaction sans macro-CTA et pendant 80 min pour la réaction en présence de macro-CTA MC1. Les polymérisations sont stoppées par refroidissement dans de l'azote liquide et ouverture des tubes à l'air. La conversion et le rapport molaire en unités monomères dans les copolymères formés sont déterminés par RMN- ^1H . Des conversions de l'ordre de 10% sont obtenues. Les valeurs expérimentales de la fraction molaire en monomère (f_{MASi}) et en unités monomères (F_{MASi}) sont données dans les Tableau V-6 et Tableau V-7.

Tableau V-5. Volumes des différentes solutions prélevés pour la détermination des rapports de réactivité du couple de monomères MASi/BMA.

N° tube	1	2	3	4	5
f_{MASi} (μL)	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8
V_{MASi} (μL)	1000	1500	2500	3500	4000
V_{BMA} (μL)	4000	3500	2500	1500	1000
V_{AIBN} (μL)	78	78	78	78	78
M_{MC1} (mg)	234,8	238	231,9	234,7	234,7

Les rapports de réactivité ont été déterminés par la méthode des moindres carrées en déterminant les valeurs de r_{MASi} et r_{BMA} qui minimisent la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales de F_{MASi} et les valeurs déterminées par l'équation de Mayo-Lewis (Eq II-23).

Tableau V-6. Valeurs expérimentales de f_{MASi} et F_{MASi} et de la conversion en absence de MC1.

N° tube	1	2	3	4	5
f_{MASi}	0,197	0,297	0,498	0,699	0,80
F_{MASi}	0,20	0,31	0,51	0,71	0,82
Conversion (% mol)	8,7	8,4	9,4	11,3	11,7

Tableau V-7. Valeurs expérimentales de f_{MASi} et F_{MASi} et de la conversion en présence de MC1.

N° tube	1	2	3	4	5
f_{MASi}	0,195	0,279	0,481	0,694	0,794
F_{MASi}	0,201	0,307	0,525	0,705	0,815
Conversion (% mol)	10,1	15,2	16,4	17,9	19,1

2. FORMULATION DE PEINTURES ET PROPRIÉTÉS ANTI-SALISSURES MARINES DES REVÊTEMENTS

2.1. Formulation

2.1.1. Protocole de formulation

Dans cette étude, deux types de formulations ont été étudiés :

- Formulation 1 : 20% de Cu_2O et 2% de Sea-NineTM211.
- Formulation 2 : Sans biocides

La quantité de chaque composant introduit dans les formulations, leur fonction et l'ordre d'addition sont présentés dans le Tableau V-8.

Le disperseur utilisé pour la fabrication des peintures est un Dispermat[®] AE01-C commercialisé par la société Brant Industrie.

Dans un premier temps, le liant polymère est dissous dans une partie du solvant (toluène). Ensuite, l'agent dispersant est introduit à 300 t.min^{-1} , puis les pulvérulents (charges, biocides en poudre et épaississant) sont lentement ajoutés dans l'ordre inverse des prises d'huile. La vitesse est augmentée à 1500 t.min^{-1} , pendant 30 min pour disperser efficacement les poudres. A la fin de l'empâtage, les biocides liquides sont ajoutés ainsi que la quantité restante de toluène.

Les peintures ont été initialement formulées avec un extrait sec d'environ 63%. Cependant, la quantité de toluène a dû être réduite pour obtenir une viscosité adéquate et les formulations finales ont des extraits secs proches de 70% en général.

Des vernis sont également préparés par dissolution des liants polymères seuls.

Tableau V-8. Quantités de produits introduites pour les formulations a) sans biocide b) à base de Cu_2O et de Sea-Nine.

Formulation 1 : sans biocide				Formulation 2 : Cu_2O + Sea-Nine			
Produit	Fonction	% _{mass}	Ordre	Produit	Fonction	% _{mass}	Ordre
Toluène	Solvant	36	1	Toluène	Solvant	36	1
Polymère	Liant	19	1	Polymère	Liant	17	1
Disperbyk 180	Dispersant	0,5	2	Disperbyk 180	Dispersant	0,5	2
TiO_2	Pigment	5	5	Cu_2O	Biocide	20	7
ZnO	Charge	13	3	Sea-Nine	Biocide	2	9
Talc	Charge	13	4	TiO_2	Pigment	5	5
CaCO_3	Charge	13	6	ZnO	Charge	6,33	3
Aérosil 200	Epaississant	0,5	7	Talc	Charge	6,33	4
		CPV	41,41	CaCO_3	Charge	6,33	6
		ES	63 % _{mass}	Aérosil 200	Épaississant	0,5	8
						CPV	41,77
						ES	63 % _{mass}

2.1.2. Application des peintures

Chaque peinture formulée a été appliquée sur deux plaques de PVC de dimensions 100 mm x 100 mm et trois plaques de PVC de dimensions de 25 mm x 40 mm, préalablement sablées au Corindon (ABC80, Arena), dégraissées à l'eau savonneuse puis rincées à l'eau et à l'éthanol. Les peintures ont été appliquées à l'aide d'une tige filetée (bar-coater) de 200 μm afin d'obtenir des films secs d'une épaisseur d'environ 100 μm . Une peinture anti-salissure marine commerciale a été appliquée sur les tranches et le verso de chaque plaque afin d'éviter la colonisation du PVC par les organismes marins et de limiter les effets de bord où la colonisation est généralement plus importante.

2.2. Immersion des revêtements *in situ*

2.2.1. Site d'immersion

Les immersions *in situ* ont été réalisées dans la rade de Toulon sur le site de la DGA au Mourillon (coordonnées GPS : 43° 06' 25'' N; 5° 55' 41'' E). Les plaques sont disposées sur des râteliers comme le montre la Figure V-1 et sont immergées à des profondeurs se situant entre 1 m et 1,4 m. Chaque formulation est immergée en duplicats. Une plaque de PVC sablée vierge et une plaque revêtue d'une peinture anti-salissure marine de référence sont également immergées en

duplicats à chaque début de campagne d’immersion. La peinture de référence utilisée est une peinture de type SPC à base de Cu_2O , l’Intersmooth® 360 (International Paint, Akzo Nobel).

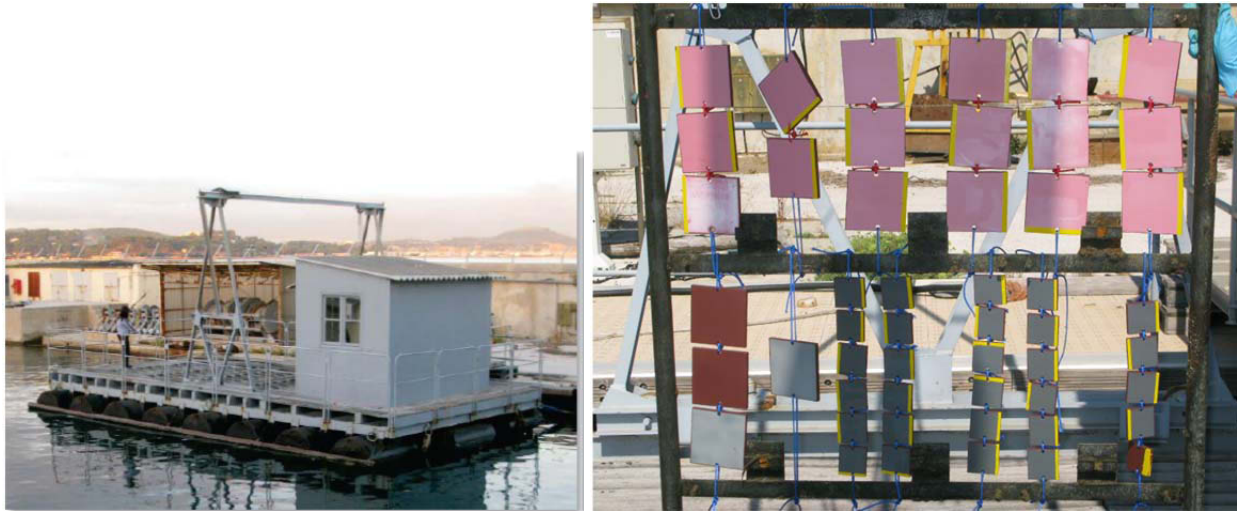


Figure V-1. Vue d’ensemble du radeau d’immersion et d’un râtelier sur lequel les plaques de peintures et de vernis sont disposées.

2.2.2. Protocole d’inspection

Le développement des salissures marines est estimé en utilisant un facteur d’intensité I et un facteur de gravité G , selon une adaptation de la norme NF T 34-552 (Sept. 1996). L’activité anti-salissure marine est évaluée par un facteur d’efficacité N , tel que $N = \sum I \times G$.

Le facteur d’intensité I est relié au pourcentage de recouvrement de la plaque par les salissures marines et le facteur de gravité G est relié au type d’organismes marins installés comme indiqué dans le Tableau V-9. Un facteur d’efficacité faible est associé à une performance anti-salissure élevée.

A chaque inspection, les plaques sont sorties de l’eau, photographiées et la quantité de biofilm est déterminée. Ensuite, les plaques sont rincées à l’aide d’un jet d’eau, photographiées et l’inspection détaillée des plaques est réalisée. Ce rinçage léger permet de retirer la boue pouvant gêner l’inspection.

Tableau V-9. a) Détermination du facteur d'intensité I en fonction du pourcentage de recouvrement des plaques et b) détermination du facteur de gravité G en fonction du type d'organismes colonisant la surface.

a)		b)	
% de recouvrement	Facteur d'intensité I	Type d'organismes marins	Facteurs de gravité G
0%	0	Biofilm	1
$0 < \% \leq 10$	1	Algues (brunes, vertes, rouges)	3
$10 < \% \leq 20$	2	Espèces non-encroûtantes (tunicates, ascidies, hydraires, éponges, bryozoaires chevelus)	4
$20 < \% \leq 40$	3	Espèces encroûtantes (balanes, bryozoaires, spirorbes, tubes de verre)	6
$40 < \% \leq 60$	4		
$60 < \% \leq 100$	5		

Une fois les plaques inspectées, l'érosion relative des peintures est déterminée qualitativement. La procédure consiste à frotter chaque plaque à l'aide d'un coton humide et à déterminer le niveau d'érosion entre 0 et 2, où 0 correspond à une plaque dont la peinture ne s'érode pas et 2 à une plaque dont la peinture s'érode.

3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Les analyses en spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN- ^1H) et du carbone (RMN- ^{13}C) sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Brüker Avance 400 (400 MHz). Le chloroforme deutéré (CDCl_3) est utilisé en tant que solvant.

RMN- ^1H MASI, (CDCl_3) δ (ppm) : 6,1 (s, 1H, CHH=); 5,6 (s, 1H, CHH=); 1,9 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$); 1,0 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0,34 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$)

RMN- ^1H BMA, (CDCl_3) δ (ppm) : 6,05 (s, 1H, CHH=); 5,5 (s, 1H, CHH=); 4,1 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,9 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$); 1,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,38 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

RMN- ^1H CDMP, (CDCl_3) δ (ppm) : 3,33 (t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,68 (t, 2H, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,54 et 2,41 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$); 1,9 (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 1,7 (m, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,4 (m, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,22 – 1,34 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$); 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

3.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et l'indice de polymolécularité (Ip) des différents polymères sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique triple-détection (TD-SEC). L'instrument utilisé est un Viscotek TDA modèle 302 comportant trois colonnes linéaires

(Polymer Laboratories, deux colonnes Mixed-C de 5 μm et une colonne linéaire de 100 \AA , 5 μm), un réfractomètre (RI), un détecteur de diffusion de la lumière (DDL; $\lambda = 670 \text{ nm}$, 3 mW, angle de diffusion 90°), un viscosimètre (VI) et un spectromètre UV ($\lambda = 670 \text{ nm}$). Le THF est utilisé comme éluant à un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et une température de 30°C .

Pour chaque polymère purifié, la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc est déterminée, par le logiciel OmniSec, en introduisant une solution de polymère dans le THF de concentration connue (de l'ordre de $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$).

3.3. Calorimétrie différentielle à balayage

Les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry) avec un appareil Q10 (TA Instruments) calibré avec de l'indium. Des capsules hermétiques sont utilisées, car elles permettent d'analyser une quantité plus importante de produits (environ 20 mg) et ainsi d'observer plus facilement les transitions vitreuses des polymères silylés caractérisées par une faible capacité calorifique. Les valeurs de T_g sont déterminées au point d'inflexion entre le début et la fin du processus de transition en utilisant le logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000. Elles sont déterminées sur le signal du 2^{ème} cycle de chauffe (cycle 3).

Procédure utilisée pour les polymères MC1Mx

- Cycle 1 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de T_{amb} à 150°C
- Cycle 2 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 150°C à -160°C , isotherme pour 10 min.
- Cycle 3 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de -160°C à 150°C

Procédure utilisée pour les polymères MCyABz et MCyMBz

- Cycle 1 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de T_{amb} à 80°C
- Cycle 2 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 80°C à -160°C , isotherme pour 10 min.
- Cycle 3 : rampe à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de -160°C à 80°C

3.4. Analyse thermogravimétrique

Les propriétés de décomposition thermique des polymères ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) (Q600, TA Instruments). Les analyses sont effectuées sur 10-20 mg de produit, sous conditions dynamiques, à une vitesse de chauffe constante de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C sous flux d'air ou d'azote ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Pour les expériences sous azote, un flux d'azote de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ est maintenu pendant 10 min avant le chauffage pour minimiser le risque de

contamination par l'air. Les courbes de perte de masse (%) et de dérivée de perte de masse (%/°C) en fonction de la température sont analysées à l'aide du logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.

3.5. Mesure de rugosité

Les mesures de rugosité ont été réalisées sur un rugosimètre à contact – « Form Talysurf »- TAYLOR HOBSON. Les caractéristiques de l'appareillage sont les suivants :

- longueur du stylet : 60mm
- rayon du palpeur : 2 μ m
- pointe diamant : conique avec un angle de 60°
- pression de palpation : 1mN
- résolution en Z : 16 nm
- étalonnage de la chaîne de mesure : sur une sphère raccordée aux étalons nationaux

Le profil de rugosité est le profil issu du profil primaire après application du filtre de longueur d'onde courte, λ_c (ISO 4287) prise égale à 0,8 mm pour des valeurs de rugosité R_z comprises entre 0,5 μ m et 10 μ m.

3.6. Immersion statique en eau de mer artificielle

Les revêtements (vernis ou peintures formulées) sont appliqués sur des plaques de PVC, préalablement sablées, dégraissées à l'eau savonneuse puis rincées à l'eau et à l'éthanol, de dimensions 25 mm x 40 mm environ. Les applications sont réalisées à l'aide d'un bar-coater de 200 μ m. Trois plaques sont préparées pour chaque système afin d'effectuer des mesures d'angle de contact et gravimétriques.

Les plaques sont immergées dans un bain de 5 L d'eau de mer artificielle (salinité 32; conductivité = 50 mS.cm⁻¹; pH = 8,2), à température ambiante. Les plaques sont retirées régulièrement pour effectuer les mesures d'angle de contact et de perte de masse.

3.7. Mesures d'angle de contact et détermination des énergies libres de surface

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à $T = 20^\circ\text{C}$, à l'aide d'un appareil Digidrop (GBX) équipé d'une seringue et d'une aiguille à bout plat. Cinq gouttes de 1,5 μ L sont déposées pour deux liquides différents : eau désionisée ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) et diiodométhane ($\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$). Les valeurs moyennes sont présentées, associées à leur écart-type (σ). A partir des valeurs d'angle de contact et des composantes des tensions de surface des deux liquides (Tableau V-10), les composantes polaires (γ^p) et dispersives (γ^d) de l'énergie libre de surface γ_s ont été calculées par la méthode d'Owens Wendt.²

Les angles de contact dynamiques ont été mesurés par dépôt d'une goutte d'eau désionisée sur la surface du revêtement en maintenant la seringue immergée.

Tableau V-10. Tensions de surface des liquides déposés et leurs composantes polaire γ_l^p et dispersive γ_l^D .

Liquide	γ_l	γ_l^D	γ_l^p
Eau	72,8	21,8	51
Diiodométhane	50,8	50,8	0

Le volume de la goutte est augmenté pour déterminer l'angle de contact à l'avancée (θ_{adv}) puis diminué par aspiration pour déterminer l'angle de contact au retrait (θ_{rec}). L'hystérèse ($\Delta\theta$) est égale à ($\theta_{adv} - \theta_{rec}$). Les valeurs θ_{adv} , θ_{rec} et $\Delta\theta$ sont déterminées automatiquement par le logiciel Digidrop. Les valeurs indiquées sont une moyenne de quatre mesures prises sur plusieurs zones du revêtement.

Les angles de contact statique et dynamique obtenus avec de l'eau désionisée ont également été mesurés sur des revêtements immergés en eau de mer artificielle. Pour cela, les revêtements sont sortis du bain d'immersion, rincés abondamment avec de l'eau désionisée, séchés légèrement avec de l'air comprimé, puis séchés à l'air ambiant pendant la nuit avant d'effectuer les mesures.

3.8. Mesure de perte de masse

L'évaluation de l'érosion en mode statique en laboratoire s'effectue par une mesure de perte de masse du revêtement appliqué sur plaques PVC et immergé dans de l'eau de mer artificielle, à température ambiante.

Les plaques sont pesées sur une balance de précision avant application, puis après séchage. Elles sont ensuite immergées dans un bain d'eau de mer. Périodiquement, les plaques sont retirées du bain, rincées abondamment à l'eau désionisée, séchées légèrement avec de l'air comprimé, puis pendant 8 h à l'air ambiant.

3.9. Microscopie à Force Atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. L'appareillage est composé d'un micro-levier comportant une fine pointe en silicium ou nitrure de silicium ayant un rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres. Le micro-levier balaye une zone de quelques micromètres à la surface de l'échantillon. Un laser est préalablement réglé sur le levier puis est réfléchi sur une photodiode afin d'enregistrer les déflexions du levier. Lorsque la pointe est extrêmement proche de la surface de l'échantillon, les forces d'interactions qui s'exercent sur la pointe font défléchir le levier.

En mode « contact intermittent » ou « tapping mode », utilisé généralement pour ne pas endommager les matériaux mous comme les polymères, la pointe est en perpétuelle oscillation à une fréquence f_0 , d'amplitude A_0 , dite libre lorsqu'elle n'est pas en interaction avec l'échantillon. En fonction de l'amplitude choisie pour l'oscillation de la pointe dite « amplitude set point », A_{sp} , la pointe peut entrer en interaction plus ou moins forte avec l'échantillon : tapping léger quand $A_{sp}/A_0 \geq 0,8$, tapping modéré quand $0,4 \leq A_{sp}/A_0 \leq 0,8$ et tapping fort quand $A_{sp}/A_0 \leq 0,4$. L'ajustement perpétuel du piézoélectrique pour maintenir l'amplitude constante pendant le scan aboutit à l'image de hauteur. Simultanément, le déphasage entre l'oscillation imposée et l'oscillation après interaction avec l'échantillon donne une image dite de contraste de phase permettant de visualiser les morphologies. Le déphasage est provoqué par une différence de propriétés entre les zones de ségrégation (température de transition vitreuse, module, énergie de surface, adhérence...).

L'échantillon étudié a été préparé à partir d'une solution à concentration d'environ 50% dans le toluène, déposée sur une plaque PVC de 4 mm x 4 mm. L'évaporation du solvant a été effectuée à température ambiante pendant 14 jours.

Les images, présentées au Chapitre IV, ont été obtenues sur un AFM Multimode V (Veeco – BRUKER AXS), en mode tapping. Les pointes de silicium utilisées sont de type RTESP (BRUKER), dont la constante de raideur est comprise entre 20 N/m et 80 N/m et la fréquence de résonance de ~ 380 kHz.

Pour mesurer le module d'élasticité, chaque levier est systématiquement calibré en raideur sur un wafer en silicium. La raideur est de 48 N/m pour les essais effectués. Une première rampe en force permet de convertir la déflexion mesurée en volts sur le photodétecteur en nanomètres. La procédure automatisée de détection du bruit thermique permet ensuite de convertir cette déflexion en force (nanoNewtons). A partir de la mesure de la pente (domaine élastique linéaire) sur les courbes force-déplacement, la raideur apparente k_{app} peut être liée à la raideur de l'échantillon k_e à partir de l'équation suivante³ :

La pointe de la sonde AFM étant assimilée à

$$k_e = \frac{k_c \cdot k_p}{k_c - k_{app}} \quad \text{Eq. V-1}$$

où k_c est la raideur du levier (cantilever).

une pointe sphérique élastique et en négligeant les phénomènes d'adhésion, le modèle de Hertz permet de donner une estimation du module élastique de la surface à partir de rampes en force.⁴

$$k_e = \frac{3}{2} \cdot a \cdot E_{tot} \quad \text{avec} \quad a = \left(\frac{R \cdot F}{E_{tot}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. V-2}$$

où a est le rayon de contact pointe - échantillon sous l'action d'une F ; R est le rayon de la pointe et E_{tot} est le module d'Young ou module d'élasticité total donné par :

$$\frac{1}{E_{tot}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_p^2}{E_p} + \frac{1-\nu_e^2}{E_e} \right) \text{ avec } a = \left(\frac{R.F}{E_{tot}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. V-3}$$

où ν_p, E_p, ν_e, E_e sont les coefficients de Poisson et les module d'Young respectifs de la pointe et de l'échantillon. Lorsque l'on étudie des échantillons de type polymère rigide, la pointe étant beaucoup plus rigide que l'échantillon, l'équation précédente se réduit à :

$$\frac{1}{E_{tot}} \cong \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_e^2}{E_e} \right) \quad \text{Eq. V-4}$$

Et finalement :

$$E_e \cong \frac{3}{4} (1-\nu_e^2) \left(\frac{2k_e}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{(R.F)^{1/2}} \text{ avec } a = \left(\frac{R.F}{E_{tot}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. V-5}$$

Pour nos mesures, R a été fixé à 10 nm (donnée fournisseur) et ν_e à 0,27.

3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Small Angle X-rays Scattering) permet d'effectuer une détermination structurale d'un matériau qui peut être liquide, solide ou sous forme de gel, à une échelle allant de 1 nm à 100 nm. Un rayonnement incident d'une intensité I_0 , traverse l'échantillon pour être diffusé avec une intensité I_s qui est fonction du vecteur de diffusion q (en nm^{-1}) lié à l'angle de diffusion θ par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. V-6}$$

où λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Les mesures en SAXS ont été réalisées sur un montage « SAXSess mc² » (Anton Paar), composé de :

- un générateur de rayons X (tube PANalytical, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$; paramètres de fonctionnement : 40 kV, 50 mA),
- un miroir, utilisé pour convertir le faisceau polychromatique divergent à la sortie du tube en un faisceau linéaire convergent arrivant sur l'échantillon,
- une chambre de mesure sous vide à 20°C (contrôleur de température à effet Peltier) où est introduite la cellule contenant l'échantillon retenu entre deux feuilles de Kapton[®],
- une caméra CCD (charged-couple device) située perpendiculairement au faisceau incident avec une distance échantillon – détecteur de 309 mm.

Grâce au logiciel SAXSQuant (Anton Paar), un diffractogramme représentant l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q est obtenu après intégration des images 2D obtenues par la caméra CCD. Toutes les données sont collectées dans une gamme de mesure de $0,15 \text{ nm}^{-1}$ à 4 nm^{-1} , soit une taille maximale de 42 nm, et corrigées de la contribution du Kapton[®], puis de la

linéarité du faisceau par une procédure de « desmearing », selon la méthode de Lake intégrée dans le logiciel SAXSQuant.

Les échantillons ont été préparés à partir de solutions à 50% en masse de copolymères solubilisés dans le toluène et appliquées sur un support en silicone à l'aide d'un bar-coater. Ils ont ensuite été évaporés à température ambiante pendant 10 jours. Pour le traitement thermique, des petits morceaux d'échantillons ont été mis à 50°C ou 100°C pendant 12 h. Pour le traitement sous solvant, ils ont été mis sous vapeurs de chloroforme pendant 12 h puis évaporés à température ambiante pendant un week-end. Les échantillons étudiés en SAXS sont sous forme de films libres, détachés des supports silicone.

Le pourcentage volumique %vol. de chaque bloc dans le copolymère est calculé en utilisant les densités du PDMS et du P(MASi-*stat*-PBMA) qui sont respectivement de 0,98 (obtenue du fournisseur) et de 1,056. Cette dernière valeur correspond à la densité du PBMA⁵ car le pourcentage massique du BMA dans le bloc P(MASi-*stat*-PBMA) est d'environ 80%.

3.11. Mesure de la prise en eau à saturation et du coefficient de diffusion

Les vernis et peintures sont appliqués à l'aide d'un bar-coater de 200 µm sur un support en PVC de 100 µm d'épaisseur. Après l'évaporation du solvant, la plaque revêtue est découpée en coupons par un emporte-pièce. Trois coupons en PVC de diamètre de 29 mm revêtus sont utilisés pour un échantillon. Les coupons sont pesés sur une balance de précision puis immergés dans l'eau de mer artificielle à température ambiante. Après un moment donné, les coupons sont retirés, tamponnés avec du sopalin pour éliminer toute goutte d'eau et pesés.

La prise en eau à saturation, m_{∞} , est calculée à partir de l'équation Eq. V-7.

$$m_{\infty}(\%) = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0 - m_{PVC}} \times 100 \quad \text{Eq. V-7}$$

où m_{eq} est la masse du coupon à l'équilibre; m_0 la masse du coupon revêtu avant immersion; m_{PVC} la masse du support en PVC.

Le coefficient de diffusion apparent D est déterminé par modélisation des données à l'aide du logiciel MicrocalTM Origin[®] 7.5 à partir de l'équation Eq. IV-4 du chapitre IV.

4. TESTS ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE *IN VITRO*

30 µL de peinture ont été introduits dans les 8 puits d'une même colonne (Figure V-2). Les microplaques ont été mises à sécher à l'air libre pendant 15 jours. Puis elles ont été lavées trois fois à l'eau déminéralisée et laissées sous agitation durant deux heures. L'eau a ensuite été éliminée et les

plaques ont été séchées 10 minutes et retournées sur du papier absorbant. Enfin, elles ont été stérilisées sous UV pendant 30 minutes. Les bio-essais ont été réalisés en microplaque noire 96 puits à fonds plats. Les souches de bactéries ont été isolées de la Mer Méditerranée (rade de Toulon, France, 43° 06' 23" N–5° 55' 17" E). Ces souches sont conservées à -80°C dans un milieu à 25 % de glycérol. Dans un premier temps, les bactéries ont été mises en culture dans du Vaatanen nine-salt solution à 20°C et sous agitation à 120 tr.min⁻¹, récupérées en début de phase stationnaire puis centrifugées pendant 10 minutes à 6000 tr.min⁻¹. Le milieu de culture a été éliminé et remplacé par de l'eau de mer artificielle (ASW, Sigma-Aldrich). Les microplaques ont alors été ensemencées à une densité optique (DO_{600nm}) de 0,5 pour la TC8 et la TC11. La DO finale dans le puits est de 0,25 (100 µL de suspension bactérienne et 100 µL de sea-salt).

Deux microplaques de type N°1 ont été préparées pour tester l'activité anti-adhésion des vernis et revêtements vis-à-vis des deux souches de bactéries. Une seule microplaque de type N°2 a été préparée et l'activité anti-adhésion vis-à-vis des deux souches de bactéries a été successivement testée sur la même plaque (Figure V-2).

microplaque N°1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A		P(MASI/BMA) sans bactéries	MC3MB1 sans bactéries	MC3MB1 sans biocide sans bactéries	MC3MB1 avec biocide sans bactéries	MC7MB1 sans bactéries	MC7MB1 sans biocide sans bactéries	MC7MB1 avec biocide sans bactéries	MC1MB1 sans bactéries	MC1MB1 sans biocide sans bactéries	MC1MB1 avec biocide sans bactéries	
B		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
C		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
D		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
E		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
F		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
G		P(MASI/BMA)	MC3MB1	MC3MB1 sans biocide	MC3MB1 avec biocide	MC7MB1	MC7MB1 sans biocide	MC7MB1 avec biocide	MC1MB1	MC1MB1 sans biocide	MC1MB1 avec biocide	
H		P(MASI/BMA) sans bactéries	MC3MB1 sans bactéries	MC3MB1 sans biocide sans bactéries	MC3MB1 avec biocide sans bactéries	MC7MB1 sans bactéries	MC7MB1 sans biocide sans bactéries	MC7MB1 avec biocide sans bactéries	MC1MB1 sans bactéries	MC1MB1 sans biocide sans bactéries	MC1MB1 avec biocide sans bactéries	

microplaque N°2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A			MC5MB1 sans bactéries	MC5MB1 sans biocide sans bactéries	MC5MB1 avec biocide sans bactéries	MC5MB1 sans bactéries	MC5MB1 sans biocide sans bactéries	MC5MB1 avec biocide sans bactéries				
B			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
C			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
D			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
E			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
F			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
G			MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide	MC5MB1	MC5MB1 sans biocide	MC5MB1 avec biocide				
H			MC5MB1 sans bactéries	MC5MB1 sans biocide sans bactéries	MC5MB1 avec biocide sans bactéries	MC5MB1 sans bactéries	MC5MB1 sans biocide sans bactéries	MC5MB1 avec biocide sans bactéries				

Figure V-2. Schéma des microplaques noires 96 puits en PP (type N°1 et type N°2) pour le bio-essai d'anti-adhésion bactérienne des vernis et revêtements formulés.

Les colonnes 1 et 12 contiennent 200 µL d'eau de mer artificielle (ASW). Dans la colonne 2 de la microplaque N°1, le copolymère sans PDMS est appliqué au fond des puits. Dans les autres colonnes, le vernis et les peintures avec et sans biocides sont testés simultanément. 100 µL d'inoculum bactérien ont été ajoutés dans tous les puits sauf ceux des lignes A et H qui servent de blancs. Les puits des lignes A et H ont été complétés avec 100 µL d'ASW.

Un «témoin positif d'adhésion» a été réalisé à partir d'une microplaque 96 puits PS noires à fonds plats. Cette microplaque a permis de valider la viabilité des bactéries à travers leur adhésion au fond des puits.

Après un temps d'adhésion optimal de 15 h pour TC8 et pour TC11, les bactéries non-adhérées ont été éliminées par retournement de la microplaque. Trois lavages successifs au NaCl à 36g.L⁻¹ ont été effectués. 200 µL de cristal violet (CV) à 0,1 % ont été introduits dans les puits. Le marqueur est laissé en contact avec les bactéries pendant 30 minutes puis éliminé par retournement. Ensuite, trois lavages successifs ont été réalisés avec 200 µL d'eau déminéralisée. Puis le CV a été extrait avec 200 µL d'éthanol à 50 % pendant 15 minutes. La solution d'extraction est alors analysée à une longueur d'onde de 595 nm. Un taux d'adhésion relatif au PS est calculé pour chaque puits à partir de la relation suivante :

$$\text{Taux d'adhésion (\%)} = \left[\frac{(DO_{\text{avec bactéries}} - DO_{\text{blanc}})_{\text{revêtement}}}{(DO_{\text{avec bactéries}} - DO_{\text{blanc}})_{\text{témoin PS}}} \right] \times 100$$

avec $DO_{\text{avec bactéries}}$, la densité optique de la solution de CV extraite des puits inoculés avec les bactéries, DO_{blanc} , la densité optique de la solution de CV extraite des puits sans bactéries. Ces deux mesures ont été réalisées sur les microplaques N°1 et N°2 en PP et sur la microplaque "témoin d'adhésion" en PS.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5680–5689.
- (2) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (3) Lin, L.-Y.; Kim, D.-E. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 926–930.
- (4) Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M. *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1–152.
- (5) Herold, F. K.; Wolf, B. A. *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 311–338.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le but de cette étude était de synthétiser différentes familles de copolymères à blocs pour une utilisation en tant que liants pour revêtements anti-salissures marines dits hybrides « SPC/FRC ». L'intérêt de ces revêtements était de présenter à la fois des propriétés d'érosion et de relargage de biocides (type SPC) et des propriétés d'hydrophobie et de faible module d'élasticité (type FRC). Le but final était d'augmenter la durée d'action des revêtements en diminuant la pollution environnementale marine.

Le premier chapitre a permis de présenter à travers une étude bibliographie, les différents modes de lutte contre l'adhésion d'organismes marins sur des surfaces immergées, en détaillant principalement le mécanisme d'action et l'évolution des technologies les plus utilisées à ce jour, à savoir les revêtements « self-polishing » (SPCs) et « fouling release coatings » (FRCs). Les propriétés de surface et d'érodabilité nécessaires pour obtenir une efficacité anti-salissure marine ou anti-biofilm marin ont été présentées. Nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes de synthèse de copolymères à blocs dont un des blocs est soit de type PDMS, responsable de la propriété « fouling release », soit de type poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle) responsable de la propriété auto-polissante. La méthode de polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT) a attiré notre attention plus spécifiquement. Des techniques de caractérisation, associées aux copolymères à blocs et aux polymères utilisés en tant que liants candidats pour des revêtements anti-salissures marines, ont été détaillées. Notamment la capacité des copolymères à blocs à s'auto-assembler, les variations de mouillabilité d'un film polymère, les mécanismes de dégradation thermique de polymères à base de PDMS et/ou de poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle) ont été abordés.

Le deuxième chapitre a été consacré à la synthèse de copolymères à blocs à base de PDMS par le procédé RAFT à partir d'un agent de transfert de chaîne de type trithiocarbonate. Six macro-agents de transfert de chaîne (macro-CTAs) mono- et bi-fonctionnels à base de PDMS 1k, 5k et 10k ont été synthétisés avec 100% de taux d'avancement. A partir de ces macro-CTAs, une quarantaine de copolymères, dont la plupart des copolymères di- et triblocs de type PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA), ont été synthétisés. Le suivi des cinétiques de polymérisation a montré un bon contrôle de la réaction. Les copolymères ainsi préparés ont été obtenus avec des masses molaires moyennes en nombre variant de 10400 g.mol⁻¹ à 60000 g.mol⁻¹ et avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,3. La composition massique des unités monomères dans les différents copolymères varie de 3% à 57% pour le DMS, de 8% à 21% pour le MASi, et de 35% à 76% pour le BMA.

Les caractéristiques des copolymères synthétisés ont été présentées dans le troisième chapitre. Dans un premier temps, la stabilité thermique des copolymères et des PDMS hydroxylés de départ a été estimée par ATG. Les résultats obtenus ont montré que la stabilité thermique des PDMS hydroxylés augmente avec la masse molaire mais diminue avec la concentration en groupements hydroxyles. Pour les copolymères à blocs, la dégradation de la partie PDMS dans les copolymères PDMS-*bloc*-PMASi à base de PDMS 5k (MC1Mx) a lieu à des températures plus faibles que celles des copolymères diblocs et triblocs PDMS-*bloc*-P(MASi-*stat*-BMA) à base de PDMS 5k. Cette technique a permis également de confirmer la quantité relative des groupements trithiocarbonates dans les macro-CTAs ainsi que la composition des copolymères à base de PDMS 5k et 10k. Tous les copolymères ont présenté une T_g du bloc méthacrylate, alors que la T_g du bloc PDMS n'était détectable sur le thermogramme DSC que lorsque le pourcentage massique du PDMS était supérieur à 39%. L'influence des valeurs de T_g des copolymères sur leur aptitude à former un film a été mise en évidence. L'existence de deux T_g dans les copolymères a permis de mettre en évidence une séparation de phases dans les copolymères. Cette propriété a été confirmée par SAXS. Les résultats obtenus par SAXS ont confirmé l'existence d'une séparation de phases dans tous les copolymères étudiés par l'apparition de pics de structure sur les diffractogrammes, sauf pour les copolymères à base de PDMS 1k. Cependant, l'intensité des signaux était faible et la morphologie des auto-assemblages obtenus s'est révélée difficile à définir par SAXS. Seul un copolymère, dénommé MC3MB1, a montré une morphologie lamellaire, sans ambiguïté. Les résultats de l'AFM ont toutefois mis en évidence l'existence d'une morphologie lamellaire dans les copolymères MC3MB2 et MC3MB3. Malheureusement, la morphologie lamellaire du copolymère MC3MB1 n'a pu être confirmée car la pointe AFM restait collée sur la surface du copolymère. Le module d'élasticité de quelques copolymères a été également déterminé par AFM. Les valeurs obtenues sont supérieures à celle d'un revêtement FRC commercial (Intersleek® 700) et inférieures à un revêtement SPC (Intersmooth® 360) lorsque le copolymère n'est pas hydrolysé. L'augmentation du module d'élasticité des copolymères à cause d'hydrolyse des unités MASi a été démontrée. Les propriétés de surface des copolymères ont été étudiées par des mesures d'angles de contact sur des films polymères. Toutes les surfaces des copolymères synthétisés sont hydrophobes. L'hydrophobie augmente avec l'augmentation de la quantité relative de PDMS et quelques copolymères ont montré une hydrophobie supérieure au revêtement FRC de référence. Parmi les différents copolymères, seul le copolymère, MC1MB1, a montré une plus faible hystérèse que le revêtement FRC de référence (3° par rapport à 12°).

Dans le chapitre IV, les propriétés des liants copolymères synthétisés au chapitre II et des peintures formulées à base de ces copolymères (sans biocide et avec biocides) ont été étudiées lors d'une immersion dans l'eau de mer artificielle ou *in situ* en Mer Méditerranée. Les surfaces des deux

types de revêtements (verniss et revêtements formulés) se sont révélées être hydrophobes et présenter de faibles énergies libres de surface, similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour les revêtements de type FRC. Une relation linéaire entre l'angle de contact de l'eau avec le pourcentage de PDMS dans les copolymères MCyMB1 formulés ou pas a été mise en évidence quelle que soit la masse molaire du bloc PDMS. L'ajout des charges et des pigments dans le revêtement augmente le caractère oléophobe. Deux comportements différents de l'évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction de la durée d'immersion dans l'eau de mer artificielle des revêtements formulés et des verniss ont été observés : le maintien de l'angle de contact de l'eau au cours de l'immersion pour des revêtements à base de copolymères contenant plus de 35% en masse de PDMS (série MCyMB1), et une diminution de l'angle de contact pour des taux inférieurs à 39% en masse de PDMS (séries MCyMB3 et MCyMB6). La diffusion de l'eau à travers les différents verniss et revêtements préparés suit la seconde loi de Fick. La valeur du coefficient apparent de diffusion des verniss et des revêtements formulés se situe dans la gamme de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient apparent de diffusion et la masse à saturation m_{∞} des revêtements ne sont pas directement dépendant des autres propriétés physico-chimiques telles que l'hydrophobie de surface, l'énergie de surface, la masse molaire des copolymères et leur teneur en PDMS. La propriété d'érosion des verniss et des revêtements formulés a été estimée par mesure de la perte de masse des plaques revêtues immergées en eau de mer artificielle. La plupart des échantillons ont montré un gonflement après un mois d'immersion. L'érosion a été observée par la suite mais la vitesse d'érosion diminue après un certain temps. Cette observation évoque qu'il n'y a que des produits hydrolysés de faibles masses molaires qui sont relargués. Les macromolécules hydrolysées restent dans le système car la proportion d'unités hydrolysables MASi est trop faible pour permettre une solubilisation de ces dernières dans le milieu d'immersion. La vitesse d'érosion des verniss et des revêtements formulés étudiés est beaucoup plus faible que celle du revêtement SPC de référence. Aucune différence notable n'a été observée dans le comportement des copolymères en fonction de la longueur de la chaîne de PDMS, de la masse molaire totale du copolymère, de l'architecture du copolymère (dibloc ou tribloc) et de la composition du copolymère. Ainsi, l'activité anti-adhésion bactérienne des copolymères à teneurs élevées en PDMS (MCyMB1) a été évaluée *in vitro* sur deux souches de bactéries marines TC8 et TC11. Les verniss semblent plus efficaces contre l'adhésion de deux souches de bactéries marines que les revêtements formulés. Toutefois, l'ajout de biocides conduit, d'une part, à une augmentation significative d'activité anti-adhésion spécifiquement vis-à-vis de la souche TC11, et d'autre part, une diminution considérable d'activité anti-adhésion vis-à-vis de la souche TC8. Finalement, les différents verniss et revêtements formulés ont été testés en immersion statique *in situ* dans la Rade de Toulon, pendant 16 mois. La propriété « fouling release » (déterminées à l'aide d'une éponge) n'a été observée que pour les verniss, et plus spécifiquement pour le verniss à base de

MC3MB1. Cette absence d'activité « fouling release » a été attribuée aux hautes valeurs de module d'élasticité des revêtements. Au niveau de l'efficacité anti-salissure marine, pour les revêtements formulés avec biocides, un taux minimal de 3% de PDMS a permis d'améliorer l'activité anti-salissure marine *in situ* des revêtements pendant 6 mois. Pour les revêtements formulés sans biocides, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 10%. Pour les vernis, l'efficacité semble augmenter lorsque la polarité du revêtement augmente au cours de l'immersion et ce pour un taux minimal de PDMS de 18%. Une durée d'efficacité plus longue a été mise en évidence pour les revêtements à base de MCyMB3 et de biocides, et ce quelles que soient l'architecture des copolymères et leur teneur en PDMS. Ce résultat en fait de bons candidats pour l'élaboration de revêtements auto-polissants.

Le prolongement logique de ce travail consisterait à utiliser des analyses complémentaires d'observation au microscope électronique à balayage de la section des revêtements immergés pour clarifier l'efficacité anti-salissure des revêtements contenant des biocides. Dans un deuxième temps, des tests d'immersion des revêtements *in situ* en mode dynamique devront être menés pour démontrer la capacité « fouling release » des vernis et revêtements dans des conditions proches des conditions opératoires des navires. Il serait également intéressant de remplacer le co-monomère BMA par un autre co-monomère de T_g plus faible. Cela permettrait d'augmenter la quantité relative du monomère hydrolysable, MASi, dans les copolymères, responsable de la capacité d'érosion du revêtement. Enfin, une étude plus fondamentale sur l'auto-assemblage des copolymères synthétisés serait intéressante à réaliser notamment sur la série de copolymères MC3MBz afin d'établir leur diagramme de phase. Notamment, il reste à étudier l'influence de différents paramètres tels que la durée du traitement et la température de traitement thermique pour des compositions massiques allant de 30% à 60% en PDMS.